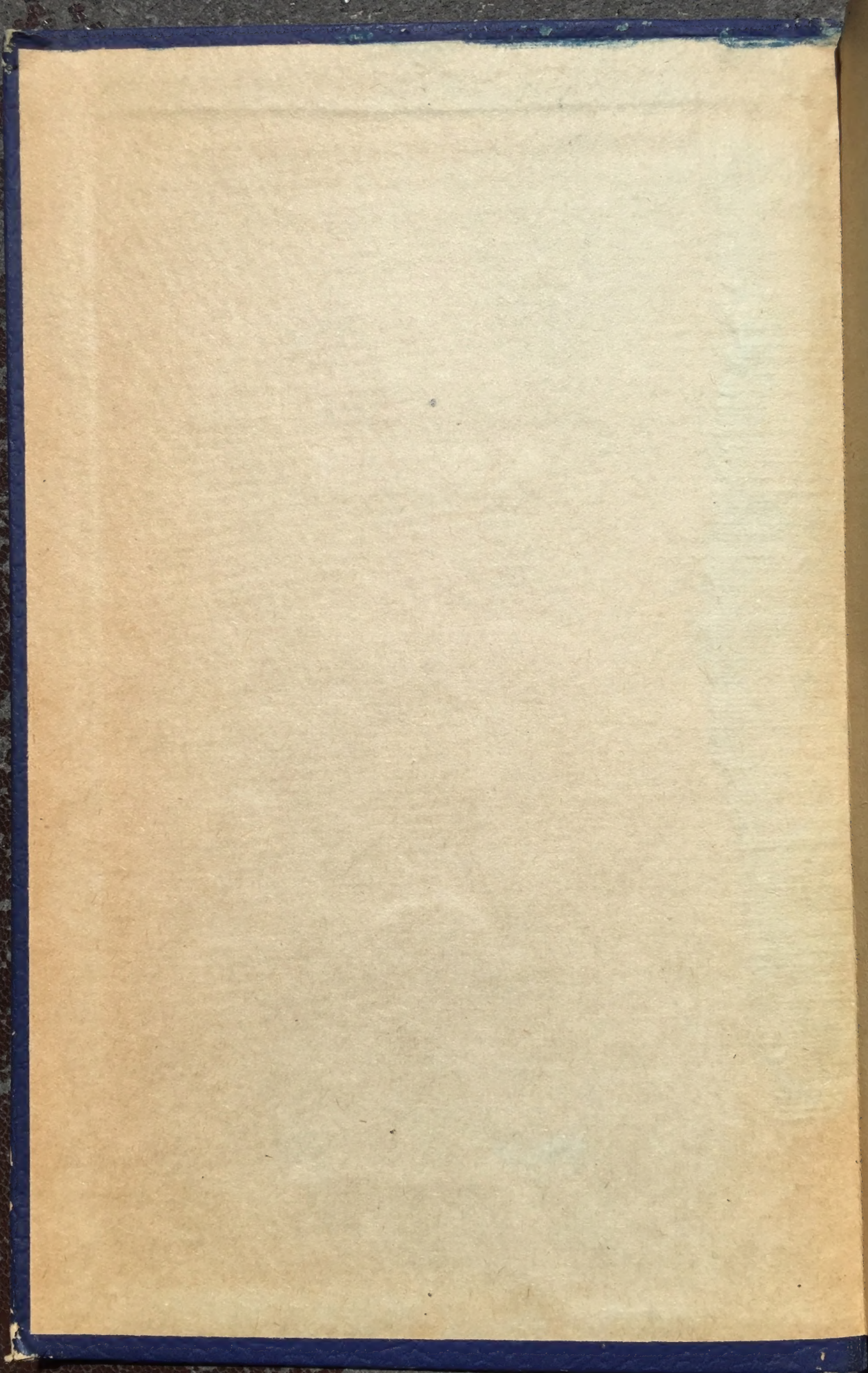


Н. В. ЧЕРНОВ, Ю. Н. АРОНИНА, Л. П. ГАЙДАРОВ,
А. А. ГОЛОВТЕЕВА, И. М. ЛЕЧИЦКИЙ, Н. А. МИХАЙЛОВ,
И. П. СТРАХОВ, И. С. ШЕСТАКОВА

ТЕХНОЛОГИЯ КОЖИ



ГИЗЛЕГПРОМ • 1952



ЧЕРНОВ. К.
ГОЛОВНЕВА. И. М.
М. П. СТРАЛОВ. К.

ТЕХН К

под обще

Министер
8

Трубо
Труба
Кат
наше
рты
он
15.

ГОСУ

Н. В. ЧЕРНОВ, Ю. Н. АРОНИНА, Л. П. ГАЙДАРОВ,
А. А. ГОЛОВТЕЕВА, И. М. ЛЕЧИЦКИЙ, Н. А. МИХАЙЛОВ,
И. П. СТРАХОВ, И. С. ШЕСТАКОВА

ТЕХНОЛОГИЯ КОЖИ

под общей редакцией Н. В. Чернова

Допущено
Министерством высшего образования СССР
в качестве учебника для вузов
легкой промышленности

Глубокоуважаемому
Триадну Ивановичу
Матвееву на добрую,
надежду и совместной
работе в МТИЛТИ
от одного из авторов
15.1.53 Кузнецов



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Москва — 1952

В первых трех главах изложены сведения о сырье — его структуре, видах и химическом составе шкуры. Специальная глава — о свойствах кожи — посвящена вопросам качества готовой продукции. Далее последовательно изложены теоретические основы процессов выделки кож разных видов и даны практические указания по проведению операций кожевенного производства.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов вузов легкой промышленности.

Книга составлена коллективом кафедры технологии кожи Московского технологического института легкой промышленности имени Л. М. Кагановича. Введение, гл. VI, XVII, XVIII и заключение написаны Н. В. Черновым, гл. I—III — И. С. Шестаковой, гл. IV и VII — И. М. Лечицким, гл. V — Н. А. Михайловым, гл. VIII и IX — И. П. Страховым, гл. X и XIV — Ю. Н. Арониной, гл. XI, XII, XIII — Л. П. Гайдаровым, гл. XV и XVI — А. А. Головтеевой.

Рецензенты: Д. Н. Жемочкин и М. П. Котов

Роль в народном
ляется тем, что кожа
материалом для выр
галантерей и других

Развитие кожеве
с состоянием животно
страны способствующ
развития химической
ства дубителей, органи
образующих веществ)

Кожевенное прои
Еще в XVI и XVII в
венная промышленно
виды кож — юфть и
ностью, составляя пре

Царская Россия
листического развит
отсталости. В связи
XX века характерна
жении машинами и
наряду с усиленной

В. И. Ленин в
так характеризовал
ства: «Богородское, с
один громадный кож
ностью». Точнее, это
небольшому числу кр
выделяют кожи, пр
нимая для произведе
рабочих и главенству

В кожевенном пр
ной труд с его низко
пренебрежение к сан
объем промышленно

В. И. Ленин, С

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
121	7 сверху	RSH	R ₁ SH	Автора
157	3 снизу	ан	на	Типографии
218	11 сверху	поглощаемые дубиль- ными	поглощаемые с дубиль- ными	Редактора
220	2 "	0,8%;	0,8,	"
263	2 снизу	3,7	4,1	Автора
318	2 "	[Cr ₆]... x ₃	[Cr ₆]...	"
319	4 сверху	[Cr ₅] ^x ... x ₂	[Cr ₅] ^x ...	"
338	21 "	[Cr ₃ (OH) ₂] ^{(HCOO)₆} x,	[Cr ₃ (OH) ₂] ^{(HCOO)₆} X' = авт.	"
338	22 "	где x	где X'	"
412	15 снизу	маслообразен	мазеобразен	"
426	1 "	$\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	Типографии
427	14 сверху	глюкозной	глюкозидной	Автора
441	9 снизу	дубового	елового	"
454	13 "	летучие,	летучие	"
569	10 сверху	тиазоновое	тиазоловое	"
572	9 "	III — SO ₂ — H ₃ ⁺ NR,	III — SO ₂ ⁺ — H ₃ NR,	"
647	7 "	обточки	обтечки	Считки
649	2 снизу	III—I	III-1	Корректора

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
Глава I. Строение шкуры	8
Литература	20
Глава II. Кожевенное сырье	21
1. Происхождение и условия жизни животного	—
2. Время убоя и род смерти животного	23
3. Способы убоя	—
4. Съемка шкуры	25
5. Обрядка	26
6. Консервирование	27
7. Хранение сырья	39
8. Пороки сырья	41
9. Дезинфекция кожевенного сырья	51
10. Стандарты на кожевенное сырье	—
11. Понятие о партии кожевенного сырья	52
12. Характеристика основных видов кожевенного сырья	53
13. Оценка качества кожевенного сырья	72
Литература	75
Глава III. Химический состав шкуры и свойства ее составных частей	77
1. Вода	—
2. Минеральные вещества	79
3. Жиры и жироподобные вещества	—
4. Белковые вещества	81
5. Пигменты шкуры	126
Литература	—
Глава IV. Обводнение шкуры и голья	129
1. Обводнение в чистой воде	—
2. Обводнение в кислой и щелочной среде	132
3. Обводнение в растворах солей	139
4. Обводнение в смесях натуральных солей, кислот и щелочей с нейтральными солями	140
Литература	143
Глава V. Кожа и ее свойства	144
1. Виды кожи	—
2. Сортность и качество кожи	153

	Стр.
3. Методы оценки качества кожи	159
4. Микроструктура кожи	162
5. Химический состав кожи	175
6. Показатели физико-механического анализа	185
7. Основное содержание ГОСТ на кожу	220
Литература	222
Глава VI. Характеристика кожевенного производства	224
1. Схема и сущность кожевенного производства	—
2. Техно-экономические показатели производства	226
3. Связь между потерями белков в производстве и величинами вы- хода и расхода сырья	227
4. Основные параметры процессов кожевенного производства	231
5. Технологическая характеристика аппаратуры, применяемой в ко- жевенном производстве	234
Литература	241
Глава VII. Подготовительные операции	242
1. Отмока	—
2. Обезволашивание	255
3. Золение	259
4. Чистка лица	281
5. Двоение	283
6. Чепракование	285
7. Обеззоливание	286
8. Киселевание	294
9. Мягчение	297
10. Гольевой вес	305
11. Пикелевание	307
Литература	313
Глава VIII. Минеральные дубящие вещества	315
1. Соединения хрома	316
2. Соединения алюминия	348
3. Соединения железа	350
4. Теории взаимодействия минеральных дубящих соединений с бел- ковыми веществами	353
Литература	363
Глава IX. Дубление минеральными веществами	366
1. Хромовое дубление	—
2. Практическое выполнение хромового дубления	378
3. Практическое выполнение дубления соединениями железа	392
4. Практическое выполнение алюминиевого дубления	393
5. Кремнекислородное дубление	395
6. Другие виды минерального дубления	397
Литература	398

	Стр.
Глава X. Жирующие вещества. Жировое дубление. Формальдегидное дубление	400
1. Жирующие вещества	—
2. Жировое дубление	415
3. Формальдегидное дубление	417
Литература	418
Глава XI. Сложные органические дубящие вещества	419
Растительные дубильные вещества и их экстракты	—
1. Таниды, их строение и классификация	—
2. Нетаниды	432
3. Нерастворимые	433
4. Количественный анализ дубильных материалов и экстрактов	435
5. Физико-химические свойства танидов и их растворов	436
6. Растительные дубильные материалы и технологическая характеристика экстрактов	449
7. Производство экстрактов	475
Искусственные дубители	484
Литература	500
Глава XII. Дубление растительными экстрактами	502
1. Теории взаимодействия сложных органических дубящих веществ с белками	—
2. Факторы, влияющие на процесс дубления растительными экстрактами и синтанами	509
3. Технические способы растительного дубления	514
4. Выделка кожи растительного дубления	519
5. Расход и баланс танидов	522
6. Аппараты, применяемые для дубления	524
Литература	525
Глава XIII. Комбинированное дубление	527
1. Комбинирование танидов с синтанами	—
2. Комбинирование с хромовым дублением	528
3. Пороки кожи при растительном и хромрастительном методах дубления	539
4. Контроль процесса дубления	541
5. Прочие виды комбинированного дубления	542
Литература	547
Глава XIV. Красящие вещества	549
1. Цвет и цветность	—
2. Смешение цветов	551
3. Теории цветности	552
4. Классификация красителей	555
5. Красители, применяющиеся для крашения кожи	557
6. Теории крашения	571
Литература	573

	Стр.
Глава XV. Пленкообразующие вещества	574
1. Реакции полимеризации и поликонденсации	—
2. Классификация пленкообразователей	578
3. Получение пленок на коже	—
4. Теория образования пленок	579
5. Усадка пленки	583
6. Старение пленки	584
7. Пластификация пленок	—
8. Связь пленки с кожей	585
9. Виды покрытий, применяемых в кожевенном производстве	589
Литература	604
Глава XVI. Отделочные операции	605
1. Значение отделочных операций	—
2. Обезжиривание	606
3. Разводка	607
4. Строгание	609
5. Крашение	611
6. Жирование	614
7. Наполнение	618
8. Сушка	620
9. Увлажнение	624
10. Тяжка	627
11. Пушение (шлифование)	631
12. Покрывное крашение (аппретирование)	632
13. Лощение	635
14. Утюжка и нарезка мерей	638
15. Прокатка	640
Литература	642
Глава XVII. Переработка низкосортного сырья и спилка. Переработка шерсти, щетины, отходов	645
1. Переработка низкосортного сырья и спилка	—
2. Переработка шерсти и щетины	649
3. Переработка отходов	651
Литература	655
Глава XVIII. Основные вопросы методик выделки кожи	656
1. Содержание методики	—
2. Связь между отдельными процессами производства	657
3. Установившийся ход процесса	660
4. Определение среднего состава выпускаемой предприятием кожи	662
Заключение	665
Алфавитный указатель	668

ВВЕДЕНИЕ

Роль в народном хозяйстве кожевенного производства определяется тем, что кожа — его конечный продукт — является основным материалом для выработки обуви, шорных, технических изделий, галантереи и других предметов массового потребления.

Развитие кожевенного производства связано прежде всего с состоянием животноводства и общими экономическими условиями страны способствующими этому развитию, а затем со степенью развития химической промышленности (главным образом производства дубителей, органических красителей, эмульгирующих и пленкообразующих веществ) и машиностроения.

Кожевенное производство в России известно с давних времен. Еще в XVI и XVII веках по технологии производства наша кожевенная промышленность превосходила зарубежную, и некоторые виды кож — юфть и сыромять — пользовались мировой известностью, составляя предмет экспорта.

Царская Россия позже других стран вступила на путь капиталистического развития, что служило причиной ее экономической отсталости. В связи с этим для кожевенного производства начала XX века характерна зависимость от иностранного капитала в снабжении машинами и основными производственными материалами, наряду с усиленной эксплуатацией труда.

В. И. Ленин в своем труде «Развитие капитализма в России» так характеризовал систему организации кожевенного производства: «Богородское, с его 8-митаысячным населением, представляет один громадный кожевенный завод с непрерывающей деятельностью». Точнее, это — «органическая» мануфактура, подчиненная небольшому числу крупных капиталистов, которые закупают сырье, выделяют кожи, производят из них разнообразные изделия, нанимая для производства несколько тысяч совершенно неимущих рабочих и главенствуя над мелкими заведениями»¹.

В кожевенном производстве того времени господствовал ручной труд с его низкой производительностью, наблюдалось полное пренебрежение к санитарно-гигиеническим мероприятиям. Малый объем промышленности, разорение и обнищание крестьянских

¹ В. И. Ленин, Соч., изд. 4, т. 3, стр. 352.

масс обеспечивали кожевенные предприятия дешевой рабочей силой.

Кожевенная промышленность носила черты промышленности колониального типа.

Мелкое сырье скупали иностранные фирмы, лучшее вывозили за границу для выделки хромовых кож для верха обуви, которые ввозили обратно в Россию, что препятствовало развитию отечественного производства хромовых кож.

Вследствие экспорта сырья выработка мелких кож в России сокращалась в объеме; например, в 1912 г. по отношению к 1871 г. их было выпущено почти на 33 % меньше.

Производство подошвенной кожи базировалось на импортных сырье и дубителях.

Из существовавших пяти экстрактовых заводов только один работал на отечественном сырье (дубовая древесина).

Несмотря на техническую отсталость, определяющуюся общей экономической отсталостью страны и особенностями политического строя царской России, русские кожевники в области знания технологии производства и товароведения кожи не только не уступали западноевропейским ученым и практикам, но в ряде вопросов шли впереди. Имена И. Д. Кукина, П. Н. Котелова, профессора М. Я. Китарры, профессора Г. Г. Поварнина, И. Г. Манохина, А. А. Завадского войдут в историю отечественной науки о коже.

После победы Великой Октябрьской социалистической революции, благодаря плановому руководству, осуществляемому коммунистической партией и советским правительством, в короткие сроки была восстановлена разрушенная в годы гражданской войны кожевенная промышленность.

Уже в начале первой пятилетки объем выпуска крупных кож составлял около 140 %, мелких кож — около 650 % выпуска 1912 г. За годы первой и второй пятилеток была создана промышленность дубильных экстрактов на отечественном сырье, которая смогла полностью удовлетворить потребность кожевенной промышленности в концентрированных дубильных материалах и освободить ее таким образом от иностранной зависимости. В начале первой пятилетки было освоено производство хромовых кож. Вместо экспорта мелкого сырья в 30-х годах начался экспорт хромовой кожи.

Развитие химической промышленности освободило кожевенную промышленность от иностранной зависимости в важнейших вспомогательных материалах (красители, эмульгирующие и пленкообразующие вещества), создав материальную базу для непрерывного улучшения качества кожи.

С развитием отечественного машиностроения и освоением производства машин для выделки кожи механизация технологических процессов кожевенного производства получила прочную базу. Существенную помощь в создании машин более совершенных типов

оказал опыт стахановцев, их рационализаторские предложения. Наши машиностроительные заводы дают кожевенному производству типы машин, по затратам машинного времени и качеству обработки превосходящие заграничные.

Коренным образом улучшились условия труда: производственные помещения советских кожевенных заводов оборудованы душами, вентиляторами, раздевальнями, подъемно-транспортными механизмами; на заводах применяется очистка сточных вод. В последние годы на отдельных участках производства начали внедрять систему работы непрерывным потоком, опередив кожевенную промышленность зарубежных стран.

Улучшение условий труда и материального положения рабочих, социалистические производственные отношения способствовали широкому развитию стахановского движения, а следовательно, значительному повышению производительности труда в кожевенном производстве.

В настоящее время кожевенная промышленность Советского Союза — это крупнейшая механизированная отрасль легкой промышленности. Приведенные ниже характерные цифры роста объема производства и производительности труда в 1940 г. в процентах по отношению к данным 1912 г. являются ярким свидетельством быстрого развития кожевенной промышленности при советской власти.

Объем производства кож:

крупных	196
мелких	1667

Производительность труда при выделке жестких
кож 500

Подъем стахановского движения в кожевенной промышленности за досрочное выполнение государственного плана первой послевоенной пятилетки способствовал дальнейшему росту производительности труда и улучшению качества полуфабриката и кожи.

Работа многих стахановцев кожевенного производства является образцом научного подхода к производственной операции и ярким примером нового, социалистического отношения к труду. В их рядах известны стахановцы кожевенных заводов: имени Л. М. Кагановича — Е. С. Барабошкин и А. А. Татарников; имени Тельмана — К. И. Коновалова и Н. Т. Логинов, работающие на операции прокатки и разводки кож; строгаля завода имени Коминтерна Д. Анисимов и И. Г. Сурвярова, Таганрогского завода № 1 — В. Н. Цуманенко, завода имени Тельмана — М. В. Кузнецов, Осташковского завода — Г. И. Колосов и Московского хромового завода — лауреат Сталинской премии И. М. Мацнев.

Благодаря заботам коммунистической партии и советского правительства о подготовке инженерно-технических кадров для кожевенной промышленности резко изменился характер технического

руководства предприятиями. Организованные при советской власти специализированные вузы Московский и Киевский технологические институты (МТИЛП и КТИЛП) ежегодно готовят для кожевенной промышленности кадры инженерно-технических работников в количестве, в пять раз превышающем количество их в кожевенной промышленности 1915 г.

Для создания научных кадров и развертывания научной работы были организованы отраслевые научно-исследовательские институты кожевенной промышленности — Центральный и Украинский (ЦНИКП и УкрНИКП). Их творческая работа позволила в короткий срок создать теоретические основы кожевенного производства, являющиеся ценной базой для практической работы.

Насыщенность инженерно-техническими кадрами создает предпосылки для использования на практике результатов научных работ, для творческого содружества людей науки и производства, для быстрого освоения новых технологических методов и быстрого движения вперед техники кожевенного производства.

В этом отношении советская кожевенная промышленность резко отличается от зарубежной. В специальной иностранной литературе по кожевному производству часто встречаются жалобы со стороны научных работников на то, что их весьма ценные научные разработки не могут быть применены на практике из-за отсутствия в руководстве производством кадров, способных использовать научную теорию. Этого нет и не может быть в Советском Союзе, где не только инженерно-технические работники, но и стахановцы кожевенных заводов в состоянии использовать результаты научных разработок.

Содружество работников науки и производства внесло технический прогресс в практику кожевенных заводов. Длительный срок выделки кож: подошвенных — около 4 месяцев и юфти 2—3 месяца, характерный для технологии дореволюционной России и до сего времени еще широко распространенный за границей, был сокращен до 18—25 дней.

Теоретические разработки советских ученых в области кожевенного производства, основанные на диалектическом методе, глубже и шире, чем теории зарубежных ученых, освещают сущность процессов кожевенного производства.

Ценным вкладом в науку о коже и ее производстве являются труды наших ученых: Г. А. Арбузова и А. Н. Михайлова — в области дубления растительными танидами, Ю. Л. Кавказова — по сушке и увлажнению кожи, М. П. Котова и А. Н. Михайлова — в области физико-химии процессов кожевенного производства, С. А. Павлова и И. С. Шестаковой — по белкам животной шкуры, С. И. Соколова — о строении коллагена, Н. В. Чернова — в области теории физико-механического анализа кожи, И. С. Шестаковой — о ферментативных процессах в кожевенном производстве, лауреатов Сталинской премии: В. Н. Александрова — по вопросам приме-

нения елового экстракта, И. Б. Басса — в области применения переработанных дубителей и экономии таннидов, Д. Н. Жемочкина — по ускорению процесса дубления и экономии таннидов, Я. П. Беркмана, М. И. Хадыка, П. С. Коноваленко — в области производства синтетических дубителей.

Результаты всех этих работ, наряду с достижениями других научных работников, а также лабораторий кожевенных заводов двигают вперед практику и способствуют дальнейшему развитию теории в кожевенном производстве.

Успешное выполнение трехлетнего плана развития общественного колхозного и совхозного продуктивного животноводства (1949—1951 гг.) способствовало созданию прочной сырьевой базы для кожевенной промышленности.

Перерабатывая сырье в увеличивающемся из года в год количестве и повышая пропускную способность кожевенных заводов в связи с дальнейшим сокращением длительности производственных циклов и поднятием производительности труда, кожевенная промышленность СССР совместно с другими отраслями легкой промышленности должна успешно разрешить поставленную коммунистической партией и советским правительством задачу — удовлетворить потребности народного хозяйства и населения нашей страны в необходимых изделиях из кожи.

Успешное движение вперед в любой отрасли промышленности немислимо без людей, овладевших техникой. Помочь овладеть техникой кожевенного производства — задача настоящего учебника.

Учебник должен познакомить учащихся с порядком выполнения процессов, применяемых при выработке кожи, и с закономерностями их, без знания которых невозможно управлять процессом.

СТРОЕНИЕ ШКУРЫ

Изучив строения шкуры, являющейся сырьем кожевного производства, необходимо для понимания процессов превращения шкуры в кожу.

Общий план строения сходен для всех видов шкур, служащих сырьем для производства кожи, за исключением шкур рыб и пресмыкающихся. Несмотря на это, строение шкуры каждого отдельного вида имеет свои характерные особенности, влияющие на свойства кожи.

Неодинаково также строение шкуры на разных ее участках в связи с различием функций отдельных частей тела животного. В практике кожевного производства отдельные участки шкуры называются топографическими. Их обозначают особыми терминами, перечисленными на рис. 1.

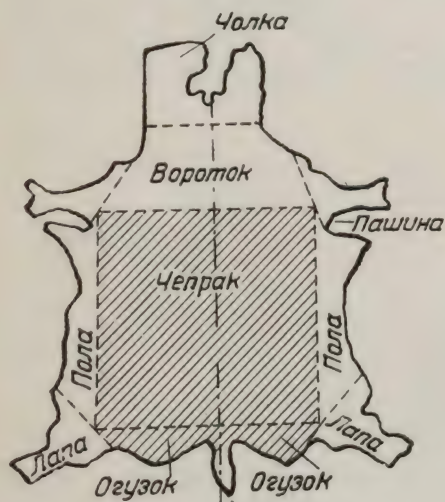


Рис. 1. Топография шкуры

В коже топографические участки характеризуются разной величиной показателей физических свойств — толщины, предела прочности на растяжение, тягучести, истираемости. Поэтому из каждого участка кожи выкраивают строго определенные части изделия.

В кожевном производстве, учитывая особенности топографических участков шкуры, готовую продукцию выпускают не только в целых кожах, но и в виде отдельных ее частей, которые носят свои названия. Кожа с отрезанными полами и воротком называется чепраком;

отрезанные полы и воротки носят название сходов; кожа с отрезанными полами называется рыбкой; отрезанная огузочная часть конской шкуры называется хазом, а остальная часть — перединой; при разрезании кож по линии хребта получают полукожи (половинки), получепраки, полурыбки, полупередины.

Рис. 3. В
дермиса
1 — роговой
называет
ряда; и

Шкура, представляющая собой внешний покров тела животного, выполняет разнообразные функции. Он служит для защиты организма от внешних воздействий, является органом осязания и выделения продуктов, отработанных организмом животного, а также регулятором теплообмена.

Шкура животного состоит из трех слоев: наружного — эпидермиса, или надкожицы, среднего — дермы, или собственно кожи, нижнего — подкожной клетчатки. При рассмотрении в микроскоп вертикального (поперечного) среза шкуры можно различить все три слоя (рис. 2). Граница между эпидермисом и дермой очерчена довольно резко; между дермой и подкожной клетчаткой резкую границу установить трудно.

ЭПИДЕРМИС

Эпидермис (надкожица) построен из клеток эпителиальной ткани. В шкурах животных он состоит из двух основных слоев (рис. 3): наружного — рогового и внутреннего — слизистого (мальпигиева), которые в свою очередь делятся на несколько слоев.

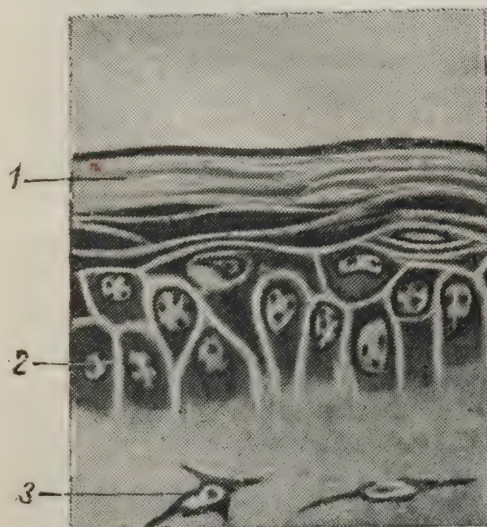


Рис. 3. Вертикальный срез эпидермиса (увеличено в 600 раз):
1 — роговой слой; 2 — слизистый слой;
3 — фибробласты



Рис. 2. Вертикальный срез шкуры

Слизистый слой в нижней части, прилегающей к дерме, состоит из клеток цилиндрической формы, содержащих студенистую протоплазму и продолговатое ядро. Ряд таких клеток образует основной, или производящий слой. Клетки эти размножаются делением и получают питание от кровеносных сосудов. При изменении этих клеток образуются все лежащие выше слои эпидермиса. Над основным слоем лежат несколько рядов однородных многогранных клеток образующих шиповатый слой. Эти клетки не обладают способностью размножаться: удаляясь от дермы, они становятся более плоскими, в их протоплазме появляются зернышки,

называемые кератогиалинами; таких клеток обычно три ряда; их иногда выделяют в зернистый слой.

При тщательном изучении слизистого слоя на тонких срезах установлено, что клетки его соединены мостиками (рис. 4), поэтому на расщипанных препаратах они кажутся покрытыми шипиками (шиповатые клетки).

При известных обработках можно обнаружить в клетках слизистого слоя волокна [4], которые не ограничиваются пределами



Рис. 4. Плоский эпителий шкуры

одной клетки, а переходят по мостикам из одной клетки в другую, отсюда в третью и т. д. Эти волокна, называемые **тонофибриллами**, образуют упругий каркас, защищающий ядро и плазму клеток от сдавливания. Тонифибриллы осуществляют также связь слизистого слоя с дермой, так как они проникают в сетку волокон дермы.

Изменения эпителиальных клеток, начинающиеся в слизистом слое, приводят к образованию сильно сплюснутых и потерявших ядро и протоплазму клеток, которые переходят в поверхностном слое эпидермиса (роговом) в омертвевшие, плоские, лишенные протоплазмы ороговевшие клетки, образованные в основном белковым веществом — **кератином**.

Роговой слой делится на слои: блестящий, собственно роговой и шелушащийся.

Блестящий слой состоит из 3—4 рядов клеток, в которых зернышки кератогиалина превратились в элаидин, имеющий жидкую консистенцию.

Собственно роговой слой, в который переходит блестящий слой, состоит из сильно уплощенных совершенно ороговевших клеток.

Шелушащийся слой состоит из клеток, легко отделяющихся одна от другой, образующих перхоть.

Ороговевшие клетки и межклеточные пространства заполнены жирами и жироподобными веществами.

Толщина эпидермиса, почти одинаковая по всей поверхности шкуры, чаще всего составляет от 1 до 2% ее толщины. У животных со слабо развитым волосным покровом эпидермис толще, с более развитым — тоньше. На участках шкуры, покрытых шерстью, у большинства видов домашних животных толщина эпидермиса обычно не превышает 10 μ [9], на хребтовой части она составляет: у яловки 0,7—1,2% всей толщины шкуры, у конины 0,8—1,3%, у козины 1,4—2%, у овчины 1,5—2,2%, у свиной шкуры 1,8—5%.

В процессах кожевного производства эпидермис вместе с волосом удаляется в операциях, предшествующих дублению. Граница между дермой и эпидермисом в шкурах животных неровная. Эпидермис несколько вдается в дерму. Поэтому после его удаления на поверхности дермы остаются неровности. Зафиксированные дубле-

Дерма
ры, расположен
тающихся пучки
Коллагенов
из белка коллаг
премии О. Б. Л
описывает след
ротку и массу.
зернистости. На
массы тонкие т
зующие волокна
появляются не
а уже коллаген
вместо круглых
значительное ко
Промежуток
ством, называе
стоящим из бел
дов. В операци
лению, больша
дермы. Пучки
нистых элемен
ляться. Такими
фибриллы
фибрилл трудн
мости в микро
элементов явл
тельно незначи
ментов характе
чительной внут
Скрепление
по мнению А.
ния их межвол
торой закруче
ствие образова
пучков коллаг
мнению А. В
вещество теря
стенцию, твер
структуры. Ко
ках можно ра

нием, они образуют на поверхности кожи вместе с порами своеобразный характерный рисунок, который у кожевников носит название *мереи*.

ДЕРМА

Дерма (собственно кожа), являющаяся основным слоем шкуры, расположена под эпидермисом. Она образована из переплетающихся пучков волокон соединительной ткани.

Коллагеновые волокна. Основная часть волокон дермы состоит из белка коллагена. Образование этих волокон лауреат Сталинской премии О. Б. Лепешинская [1], изучавшая процесс заживления ран, описывает следующим образом: «Вначале кровь выделяет сывотку и массу, состоящую из ядерной и протоплазматической зернистости. На более поздней стадии наблюдаются на месте этой массы тонкие тяжи мелкой протоплазматической зернистости, образующие волокна и более крупные ядерные зерна. Через пять часов появляются не зернистые, а гомогенные волокна, не проколлаген, а уже коллагеновые волокна, и между ними в большом количестве вместо круглых ядер — фиброциты с удлинёнными ядрами и незначительное количество сохранившихся круглых ядер».

Промежутки между пучками заполнены студневидным веществом, называемым *межволоконным*, или *основным*, состоящим из белков — альбуминов, глобулинов, муцинов и мукоидов. В операциях кожевенного производства, предшествующих дублению, большая часть межволоконного вещества удаляется из дермы. Пучки волокон толщиной 30—130 μ [2] построены из волокнистых элементов меньшего размера, на которые они могут разделяться. Такими элементами являются волокна толщиной до 10 μ и *фибриллы* толщиной примерно 0,5 μ . Точно измерить толщину фибрилл трудно, так как они находятся почти на границе видимости в микроскоп. Характерным для перечисленных структурных элементов является неопределённо большая длина при сравнительно незначительной толщине. Вся система этих структурных элементов характеризуется наличием пор различной величины и значительной внутренней поверхностью.

Скрепление отдельных структурных элементов друг с другом по мнению А. В. Румянцева [2] происходит посредством склеивания их межволоконным веществом, взаимного переплетения и некоторой закрученности фибрилл и волокон в пучке, а также вследствие образования ретикулиновыми волокнами (см. ниже) вокруг пучков коллагеновых волокон неплотных сетчатых футляров. По мнению А. В. Румянцева, в некоторых случаях межволоконное вещество теряет студнеобразную, достаточно подвижную консистенцию, твердеет и образует псевдооболочки на элементах микроструктуры. Кольцевые перетяжки на набухших коллагеновых пучках можно рассматривать как остатки этой псевдооболочки [3].

Механические свойства коллагеновых пучков исследовались Г. А. Арбузовым. По его данным, предел прочности на растяжение волокон, обезвоженных спирто-эфирной смесью, составляет 16 кг/мм^2 , таких же волокон, но увлажненных и высушенных на воздухе, — $27,9 \text{ кг/мм}^2$. Удлинение в момент разрыва этих волокон соответственно равно 36 и 45%; удлинение их при нагрузках 1; 2; 3, 4 кг/мм^2 равно 4; 6—7,5; 8,5—10 и 11—12,5%.

Кроме коллагеновых, в дерме имеются еще два типа волокон — эластиновые и ретикулиновые.

Эластиновые волокна. По мнению ряда исследователей [5], эластиновые волокна состоят из особого белка — эластина. По взглядам других, в состав их входит в основном коллаген, в который включено вещество, придающее этим волокнам характерные свойства. Есть работы, согласно которым эластиновые волокна состоят из двух частей: внутренней — сердцевины, которая окрашивается специфическими для эластина красками (резорцин-фуксин, орсеин) и быстро переваривается триптическими ферментами, и тонкого футляра, не окрашивающегося обычными красками и более стойкого к перевариванию триптическими ферментами. Однако, по данным А. В. Румянцева [2], это подразделение не обосновано и базируется на погрешностях применяемых методов.

Правильнее рассматривать эластиновые волокна состоящими из особого белка — эластина.

Отличие эластиновых волокон от коллагеновых состоит в том, что они никогда не образуют пучков; разветвляясь и снова соединяясь, они создают сетку, служащую каркасом различных структурных элементов дермы (волосных сумок, желез, кровеносных сосудов). Кроме того, в отличие от коллагеновых эластиновые волокна вполне однородны и гомогенны, имеют свободные концы и окрашиваются резорцин-фуксином в глубокий синий цвет и орсеином — в коричневый.

Эластиновые волокна по отношению к коллагеновым расположены в различных направлениях: параллельно, вертикально и вкось. Они находятся главным образом в верхней части дермы (сосочковый слой) и меньше в нижней, граничащей с подкожной клетчаткой. Особенно густую сетку эластиновые волокна образуют вокруг и вдоль волосной сумки.

Толщина их в различных слоях дермы неодинакова. По механическим свойствам эластиновые волокна отличаются от коллагеновых способностью давать большее удлинение при малых нагрузках.

Ретикулиновые волокна выделяются из общей массы волокон дермы вследствие способности импрегнироваться серебром и выступать после этого в виде черной сетки, которая образована тонкими короткими волокнами. По мнению некоторых исследователей, ретикулиновые волокна представляют собой особым образом видоизмененный коллаген.

Проф. В. Я. Рубашкин [6] считает их молодыми, не вполне дифференцированными формами коллагеновых волокон и называет «проколлагеновыми» волокнами. Более поздние исследования показали, что ретикулиновые волокна состоят из особого белка — ретикулина. Повидимому, это правильно, поскольку свойства этих волокон отличны от коллагеновых и эластиновых.

Ретикулиновые волокна пронизывают всю дерму; в верхней части (сосочковом слое) на самой поверхности из них образуется густая сетка, в которой расположены зубовидные выступы нижних

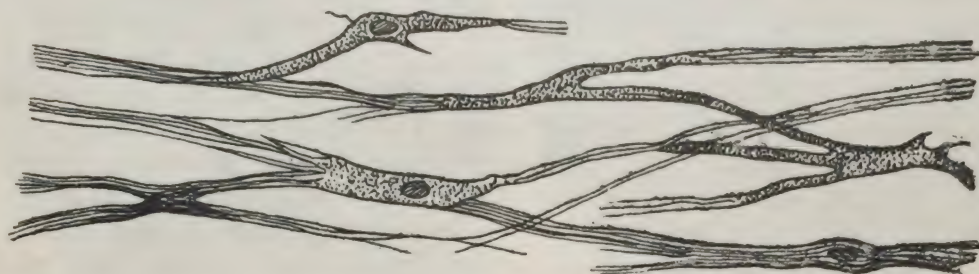


Рис. 5. Фибробласты

клеток эпидермиса, с одной стороны, и петлеобразные концы коллагеновых и эластиновых волокон — с другой.

Помимо перечисленных трех типов волокон в дерме, в зависимости от вида животного и его возраста, имеется большее или меньшее количество клеточных элементов — **фибробластов**, характерной особенностью которых являются нитевидные отростки (рис. 3 и 5).

Дерма состоит из двух слоев: сосочкового верхнего и сетчатого нижнего. Сосочковый слой прилегает к эпидермису, а сетчатый — к подкожной клетчатке.

На поверхности дермы (лицевой слой) имеется плотная сетка ретикулиновых волокон, переплетающихся с тонкими коллагеновыми волокнами.

Сосочковый слой простирается от поверхности дермы до границы, определяемой для большинства шкур глубиной залегания волосяных луковиц.

Волокна сосочкового слоя гораздо тоньше волокон сетчатого слоя. В сосочковом слое расположены сумки волос, сальные и потовые железы, большое количество кровеносных сосудов, нервов, мускулов, пигментных клеток. Наличие указанных включений делает этот слой рыхлым. Эластиновые волокна пронизывают сосочковый слой, образуя как бы арматуру; кроме того, коллагеновые волокна сплетены сеткой ретикулиновых волокон.

Сетчатый слой состоит из более толстых коллагеновых волокон и пучков, не содержит волосяных сумок, сальных и потовых желез, имеет очень мало кровеносных сосудов, мускулов; эласти-

новых волокон здесь очень мало, и располагаются они главным образом в части, переходящей в подкожную клетчатку.

Толщина сетчатого слоя меняется в зависимости от возраста животного. У шкур рогатого скота толщина сосочкового слоя обыч-



Рис. 6. Первый класс сплетения волокон



Рис. 7. Второй класс сплетения волокон

но одинакова, тогда как толщина сетчатого слоя различна, отсюда и отношение между слоями меняется в пределах от 20 до 50%.



Рис. 8. Третий класс сплетения волокон

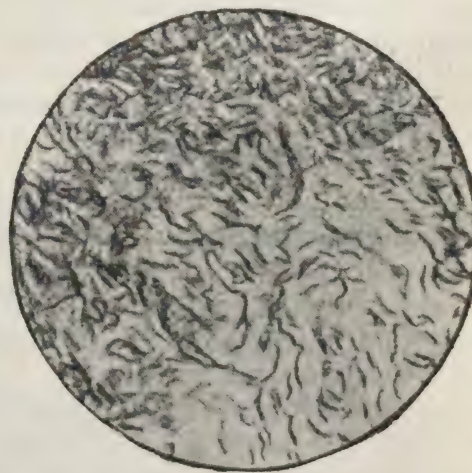


Рис. 9. Четвертый класс сплетения волокон

Толщина сетчатого слоя по отношению ко всей толщине дермы в области чепрака парных шкур различных видов сырья примерно такова: бычины — 75%, яловки — 70%, конины — 60%, козлины 35%, овчины — 30—50% в зависимости от возраста животного.



Рис. 11. Схема распределения классов сплетения в шкуре коровы

четвертого класса сетки коровы. В пятом классе сетки коровы сетка тонкая, зонтичная, направленная в различных направлениях.

Пучки волокон дермы образуют тесное переплетение — вязь по терминологии А. В. Румянцева [2]; характер этого переплетения меняется у разных видов животного, а также и по топографическим участкам кожи у одного и того же вида.

Проф. М. А. Рейзман совместно с А. А. Брауном [7] указывают для шкур крупного рогатого скота пять типов (классов) сплетения, характерных для отдельных топографических участков. Микрофотографии этих типов представлены на рис. 6—10 (увеличено в 72 раза). Приводим их описание по книге М. Рейзмана [7].

В первом классе сплетений «мы имеем чрезвычайно сложно переплетающуюся сеть, петли которой толсты, плотно прилегают друг к другу в различном направлении».

Второй класс характеризуется «присутствием значительного количества диагональных пучков, местами образующих настоящие ромбовидные фигуры переплетения, но ромбы эти не занимают доминирующего положения на срезе: они велики, редко расположены, обычно не заходят в нижнюю часть сетчатого слоя и часто обладают срезанными углами».

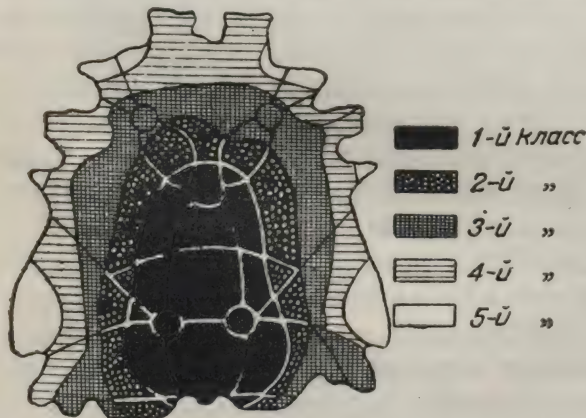


Рис. 11. Схема распределения различных классов сплетения волокон в коже коровы калмыцкой породы



Рис. 10. Пятый класс сплетения волокон

В третьем классе «не видно ромбовидных фигур, указывающих равномерность переплетения в различных плоскостях, но, с другой стороны, в нем не видно рыхлости и простоты строения, характерной для пятого класса».

«Коллагеновые пучки четвертого класса обыкновенно тонки и густо переплетаются, но петли этой сетки коротки и часто лежат довольно рыхло, длинные диагональные пучки в нем вовсе отсутствуют».

В пятом классе сплетений «пучки коллагеновых волокон, образующие сеть, тонки, лежат рыхло и переплетаются лишь в горизонтальном направлении». Для иллюстрации распределения различных типов сплетения приводим рис. 11.

ПОДКОЖНАЯ КЛЕТЧАТКА

Подкожная клетчатка состоит из расположенных параллельно поверхности шкуры и уложенных рыхло пучков коллагеновых волокон.

Кроме коллагеновых волокон в этом слое шкуры имеются: большое количество кровеносных сосудов, эластиновые волокна и клетки соединительной ткани. Особенно характерным является наличие большого количества жировых включений, которые залегают в петлях, образованных перекрещивающимися пучками волокон. Слабая связь этого слоя как с расположенными ниже частями тела животного, так и с лежащей выше шкурой, облегчает процесс съемки шкуры. Подкожная клетчатка удаляется в операциях коженого производства.

ВОЛОС

Волос — на большую или меньшую глубину — вдается в дерму, образуя систему, в которой участвует как дерма, так и эпидермис (рис. 12 и 13). Углубление в котором расположен корень волоса, носит название волосяной сумки.

Волосяная сумка состоит из двух оболочек: наружной — волосяного мешочка и внутренней — корневого влагалища.

Волосяной мешочек образуют плотно лежащие тонкие пучки коллагеновых волокон, расположенные в двух направлениях: внутренние кольцевидно охватывают весь мешочек, наружные идут преимущественно вдоль мешочка. Расположенные здесь эластиновые волокна поддерживают эту сетку коллагеновых волокон.

На дне сумки дерма образует входящий в сумку выступ, называемый сосочком волоса (или папиллой), в котором располагаются лимфатические и кровеносные сосуды, питающие волос.

Корневое влагалище образовано эпителиальными клетками. Различают внешнее корневое влагалище, являющееся непосредственным продолжением эпидермиса и облегающее волос в верхней части корня, и внутреннее корневое влагалище, облегающее волосяную луковицу; во внутреннем корневом влагалище роговой слой отсутствует. По природе белки внутреннего корневого влагалища отличаются от белков волоса и рогового слоя эпидермиса. Внутреннее корневое влагалище обычно образуется из трех слоев: наружного, состоящего из удлиненных безъядерных плоских клеток; среднего, образованного содержащими ядра, не так сильно вытянутыми клетками, и внутреннего — кутикулы внутреннего влагалища, слагающегося из уплощенных, черепицеобразных клеток, направленных своими вершинами в глубь волосяной сумки.

Волосяная сумка расположена под некоторым углом к поверхности дермы, различным у разных видов шкур и пород: у некоторых пород овец она несколько изогнута.

Рис. 12. Схема строения системы волоса

Собственно волосяной стержень, находящийся в сумке. К форму полураскрытых носящих название

В волосяную сумку впадает проток сальной железы. Под телом сальной железы у многих волос находится узкий пучок гладких мышечных волокон, называемый мышцей, поднимающей волос; эта мышца прикрепляется одним концом к наружной стенке волосяного мешочка, а другой ее конец теряется в волокнах наружного слоя дермы. Сокращаясь, мышца поднимает и выпрямляет волосяную сумку, что вызывает приподнимание над шкурой стержня волоса.

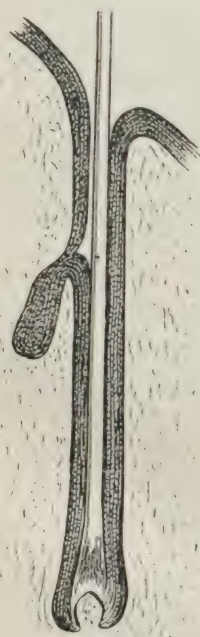


Рис. 12. Схема строения системы волоса

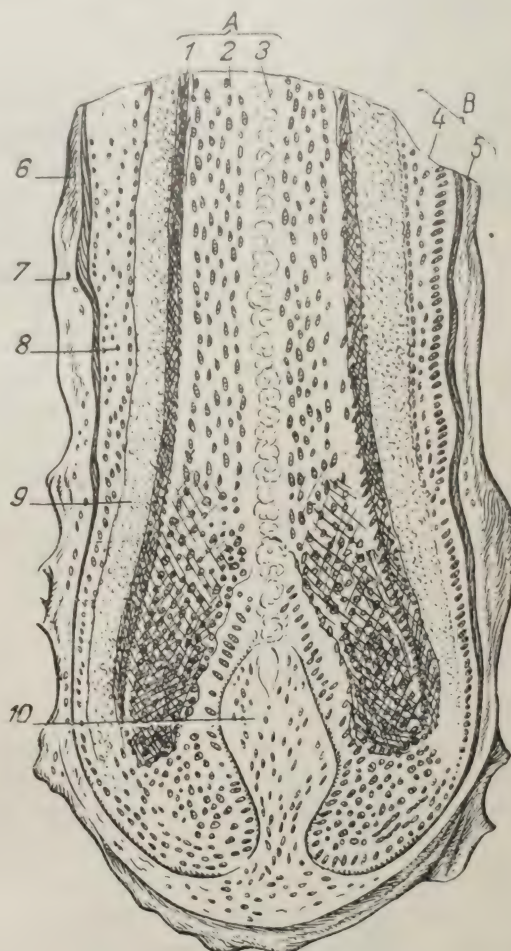


Рис. 13. Продольный разрез нижней части волосяной луковицы (увеличено в 200 раз):

A — волос; B — волосяная сумка; 1 — кутикула; 2 — корковый слой; 3 — сердцевинный слой; 4 — эпидермис; 5 — волосяной мешочек (дерма); 6 — продольное волокно; 7 — кольцевое волокно; 8 — внешнее корневое влагалище; 9 — внутреннее корневое влагалище; 10 — сосочек волоса (дерма)

Собственно волос в продольном направлении делят на волосяной стержень, выходящий наружу, и корень, расположенный в сумке. Корень волоса кончается образованием, имеющим форму полураскрытых клещей, охватывающих сосочек волоса и носящих название луковицы.

В поперечном разрезе волоса можно различить три слоя: наружный, называемый кутикулой, корковый и сердцевинный (рис. 14); развитие этих слоев в продольном направлении различно.

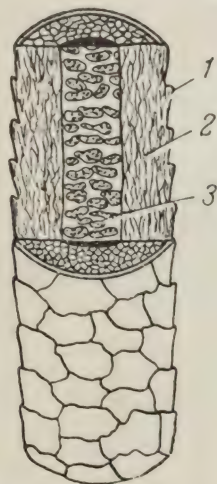


Рис. 14. Схема строения стержня волоса:

1—кутикула; 2—корковый слой; 3—сердцевина

Кутикула. В нижней части корня волоса кутикула слабо выражена и отсутствует в его луковице. Она состоит из плоских ороговевших клеток, расположенных черепицеобразно, т. е. так, что край одной клетки прикрывает часть другой. Вследствие такого расположения чешуек волос под микроскопом выглядит зазубренным. Характер зазубренности, связанный с плотностью укладки клеток (чешуек) и их формой, обуславливает ряд важных свойств волоса: способность свойлаться и блеск (чем плотнее уложены чешуйки, тем меньше зазубренности, тем больше блеск).

Черепицеобразное расположение клеток в волосе различных животных выражено в большей или меньшей степени.

Корковый слой. Под кутикулой лежит корковый слой, который состоит из продолговатых веретенообразных клеток. Внутри этих клеток залегает зернистый пигмент, обуславливающий естественную окраску волоса, обесцвечивающуюся окислительными или восстановительными агентами. Веретенообразные клетки соединены между собой межклеточным веществом, отличным

по химическому составу от вещества, из которого они образованы.

Сердцевинный слой состоит из округлых зернистых клеток, между которыми часто скопляются пузырьки воздуха.

Категории волос. В волосяном покрове животных можно различить четыре категории волоса: пуховые, остевые, промежуточные и направляющие, но последние два типа не всегда можно обнаружить на шкурах животных. Более короткие, густо расположенные и нежные на ощупь волосы называются пухом; все остальные волосы — остевые, промежуточные и направляющие — грубее и длиннее пуховых. Они отличаются от пуховых волос также более глубоким залеганием в дерме; у некоторых животных корни ости лежат в подкожной клетчатке (свинья, собака); в их шкурах после удаления волоса остаются сквозные отверстия, называемые «сквозняком».

Наиболее интересующий кожевника и меховщика вопрос, чем обуславливается связь волоса с дермой, в имеющейся литературе не освещен. Можно предполагать, что силы, удерживающие волос в волосяной сумке — это сила сцепления (незначительная) между луковицей и сосочком (волос легко вырывается вместе с луковицей) и сила трения между внутренним корневым влагалищем и нижней частью корня, включая и луковицу.

Эти части системы волоса и эпидермиса состоят, как сказано выше, из белковых веществ. При действии кислот, щелочей и солей они вначале набухают и при длительном воздействии подвергаются гидролизу.

Форма волос шкур различается по поперечному сечению и по виду изогнутости и извитости стержня. К наиболее часто встречающимся типам относятся волосы: прямые, изогнутые, изломанные, волнокнистые, штопорообразные и спиральные (рис. 15).

Разнообразие в структуре наблюдается при сравнении волос шкур не только разных животных, но и одной и той же породы, а также в разных анатомических участках.

Характер извитости (волнистости) имеет значение для мехового производства, так как служит оценкой качества шерсти и волосяного покрова. Извитость, как правило, связана с тониной волоса; чем больше количество витков на единицу длины волоса, тем меньше его поперечное сечение и он нежнее.

САЛЬНЫЕ И ПОТОВЫЕ ЖЕЛЕЗЫ

Сальные железы состоят из массы железистых клеток, напоминающих гроздь винограда (рис. 16). Они расположены посере-

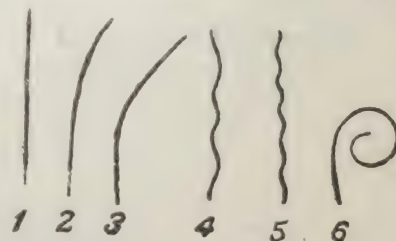


Рис. 15. Различные типы формы волоса:
1 — прямой; 2 — изогнутый; 3 — изломанный; 4 — волнистый; 5 — штопорообразный; 6 — спиральный

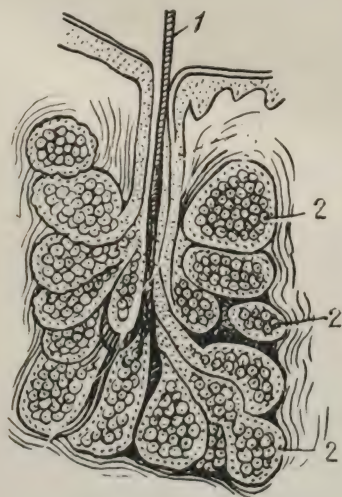


Рис. 16. Сальная железа:
1 — волос в волосяном влагалище;
2 — мешковидные дольки железы

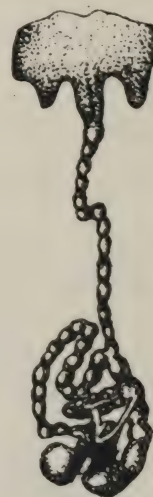


Рис. 17.
Потовая железа

дине сосочкового слоя, выше потовых желез, и являются придатками волос; каждый волос имеет одну, две, а иногда и больше сальных желез.

КОЖЕВЕННОЕ СЫРЬЕ

В производстве кожи перерабатываются шкуры почти всех домашних животных: крупного рогатого скота, лошадей, верблюдов, овец, коз, свиней, оленей. Из шкур диких животных используют шкуры дикой козы, лося, марала, дикого кабана, морских зверей (тюленя, моржа, кита, нерпы) и др. Второстепенными видами сырья являются шкуры некоторых видов рыб и рептилий.

Качество шкуры, т. е. пригодность ее для выделки определенного вида полноценной кожи, и особенности методов выделки определяются следующими свойствами: толщиной шкуры в целом, ее площадью, толщиной эпидермиса, сосочкового и сетчатого слоев и подкожной клетчатки, характером сплетения волокон в дерме, степенью развития топографических участков, характером волосяного покрова, количеством и характером белковых веществ, наличием пороков.

На перечисленные свойства шкуры влияют следующие факторы: 1) происхождение и условия жизни животного, 2) условия убоя скота и съемки шкуры, 3) условия консервирования и хранения сырья.

1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И УСЛОВИЯ ЖИЗНИ ЖИВОТНОГО

К факторам происхождения следует отнести вид животного, его породу, пол и возраст. К условиям жизни — климат, условия содержания и кормления.

Т. Д. Лысенко [1] указывает, что животные, как и растительные формы, формировались и формируются в тесной связи с условиями их жизни, с условиями внешней среды.

Вид животного. Влияние вида животного на свойства шкуры чрезвычайной велико. Каждому виду животного присуща шкура со своими характерными особенностями.

Порода животного. В чистом виде зависимость свойств шкуры от породы выделить трудно. Она отражается в основном на размере площади шкуры, поскольку для каждой породы характерен определенный живой вес, а следовательно, и объем тела, функцией

которого является площадь шкуры; некоторые различия наблюдаются и в строении шкуры.

М. А. Рейзманом [2] в 1929—1930 гг. проведено специальное исследование шкур калмыцкой и украинской пород для определения зависимости свойств шкуры от породы. Эта работа привела к выводу, что отличия в общей конституции животных разных пород зависят не столько от породы, сколько от влияния климатических условий, кормления и ухода.

Пол и возраст животного. Различие в шкурах самцов и самок резко проявляется с момента достижения половой зрелости. До этого шкуры телок отличаются от шкур телят-самцов несколько большей равномерностью толщины по площади и мягкостью.

Шкуры бугая (некастрированного самца) значительно грубее коровьих и отличаются большой неравномерностью свойств различных участков площади (имеют утолщенные с глубокими складками башку и шиворот). Кастрирование самцов улучшает качество шкуры.

Влияние возраста животного на свойства шкуры выражается в большей тонине, мягкости и равномерности толщины шкур молодых животных по сравнению со шкурами старых.

Климат. Влияние климата на свойства шкуры в чистом виде выделить трудно, так как кроме климата влияет ряд других факторов. Климат связан с определенным географическим районом, а для определенного географического района характерно отличие определенных пород и условий содержания скота и кормления.

Л. Адамец [3] указывает, что «животные, обитающие в теплом климате, имеют тонкую кожу со сравнительно более сильно развитым верхним слоем, чем животные, живущие в более прохладном климате. Также подкожная клетчатка более слабо развивается в теплом климате. Например, шкура арабской лошади отличается своей тонкостью и большой бедностью подкожной клетчатки». Для кожевника шкура с обильным подкожным слоем менее ценна.

Климат влияет на развитие волосяного покрова. Животные, живущие в холодном климате, имеют более густую, длинную шерсть и более слабый сосочковый слой.

Животные, обитающие в воде (морж, тюлень), имеют сильно развитую подкожную клетчатку, содержащую больше жировых отложений. На состояние шкуры, особенно эпидермиса, оказывают влияние свет, главным образом ультрафиолетовые лучи.

Влияние географического района можно иллюстрировать тем, что весовой выход подошвенной кожи, подсчитанный по 31 точке СССР, колеблется в пределах 45,9—67,2% отмоного веса.

Отрицательное влияние климата можно сгладить соответствующими условиями ухода и содержания животного.

Условия содержания и кормления. Плохой уход за скотом, недостаточное и неправильное кормление его вызывают целый ряд пороков шкуры. Содержание животного в грязных помещениях при

плохом уходе является причиной скопления на шкуре пыли и грязи, которые смешиваются с выделениями шкуры; разлагаясь и закупоривая поры, они способствуют развитию кожных болезней, зуда и т. п.

Большое влияние на качество шкуры оказывает кормление животного. Плохо питающийся скот имеет тощую, неровную и рыхлую шкуру, которая легко воспринимает различные заболевания и повреждения в результате механических воздействий.

В свете теоретических положений мичуринской биологии, развиваемой и углубляемой Т. Д. Лысенко, нельзя оторвать свойства и качество любой породы животного, а следовательно, и качество шкуры от среды, формирующей ее.

Улучшение породы, т. е. изменение тех или иных признаков животных, происходит под влиянием внешней среды. Подбирая соответствующие условия, развивая и передавая таким образом из поколения в поколение ценные признаки, можно улучшить породу животного.

2. ВРЕМЯ УБОЯ И РОД СМЕРТИ ЖИВОТНОГО

При правильном ведении хозяйства, содержании скота в хороших условиях и правильном уходе за ним влияние времени года сильно не отражается на качестве шкуры. Наоборот, при некультурном ведении хозяйства наблюдается ухудшение свойств шкур рогатого скота, чему способствует истощение его зимой и поражение оводом в летний период. Лучшее состояние свойственно шкурам обычно осенью и ранней зимой.

Качество шкур овец вследствие большой чувствительности животного к изменению условий жизни улучшается уже в июле—августе; осенние же шкуры как более жирные, с точки зрения кожевника, уступают по качеству летним. Примерно то же относится и к козьим шкурам.

По роду смерти животного шкуры разделяются на резные и палые. Качество последних значительно хуже; они имеют много пороков и легко определяются по багровому или багрово-синему цвету мездры.

3. СПОСОБЫ УБОЯ

Способы убоя, а также предубойное содержание скота оказывают большое влияние на качество шкуры. Основным требованием, предъявляемым к способам убоя, является наиболее полное обескровливание животного. Кровь, являющаяся прекрасной средой для развития бактерий, оставаясь в кровеносных сосудах шкуры, разлагается в них, что понижает качество шкуры, или удаляется в процессах производства в неразложившемся виде, а это приводит к жилистости лицевого слоя. Наиболее полное обескровливание

происходит при сохранении деятельности сердца и нервной системы животного, что зависит от способа перерезания кровеносных сосудов и положения тела животного при убое.

Самый процесс убоя состоит в предварительном оглушении животного и последующем обескровливании или только в обескровливании.

Убой скота в зависимости от вида его и места (мясокомбинаты, убойные пункты) может производиться различными способами.

Убой крупного рогатого скота. Так как утомление животного при перевозке вредно отражается на качестве мяса и шкуры, на мясокомбинатах животных убивают не ранее, чем через сутки после прибытия. Перед убоем животное проходит через коридор, где с него смывают пыль и грязь и обмывают его под теплым душем.

Затем в специальном месте (боксе) оглушают животное или нанесением удара в лоб деревянным молотом или электрическим током, после чего поднимают стенки, наклоняют пол бокса, и оглушенное животное вываливается из него.

При помощи пут, наложенных у копыт задних ног, тушу приводят в вертикальное положение (вниз головой) для обескровливания. Обескровливание производится перерезанием специальными ножами шейных кровеносных сосудов в месте выхода их из грудной полости.

На убойных пунктах применяется так называемый русский способ убоя, состоящий в нанесении кинжалом или стилетом, лезвие которого направлено наклонно, сильного удара в продолговатый мозг животного. После этого перерезают шейные кровеносные сосуды, делая разрез вдоль основания шеи.

Существуют способы, при которых обескровливание производят без оглушения (еврейский или магометанский способ). Недостатком этого способа убоя является сильное загрязнение шкуры кровью и поперечный разрез горла, вследствие чего головная часть шкуры отделяется от нее в процессе кожевенного производства и попадает затем в лоскут.

Убой лошадей на мясокомбинате выполняют посредством продольного разреза шеи вдоль груди без предварительного оглушения или с предварительным оглушением ударом молотом по лбу.

Убой свиней производят при подвешенном положении животного без предварительного оглушения его, посредством перерезания шейных сосудов в месте их выхода из грудной полости.

Убой овец на мясокомбинате выполняют без предварительного оглушения.

Убой телят производят разрезом шеи без предварительного оглушения.

Убой мелкого скота на боенских площадках производят при лежащем положении животного так, чтобы свешивалась голова;

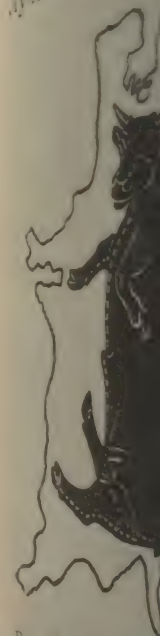


Рис. 18. Разрез по контуру

Съемка может
линии, методом б
На мясокомб
крупных бойнях съ
изводится на конве
этом каждый рабо
ализируется на о
ной операции. Шк
мают с подвешенн
предварительно
ленной. Линии разр
туры шкуры при с
безой линии
на рис. 18 и 19.
А. А. Браун
тан методом [2] был
крупная — верхни
структуре и физи
реза и контуры

делают продольный разрез шкуры у нижней челюсти, затем разрезают поперек шейные кровеносные сосуды.

4. СЪЕМКА ШКУРЫ

Основным принципом правильной съемки шкуры является получение возможно малого ее периметра [5].



Рис. 18. Разрез по белой линии и контур шкуры

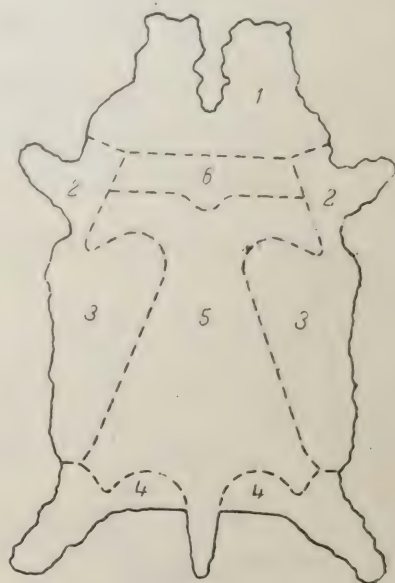


Рис. 19. Схема последовательности съемки шкуры по белой линии

Съемка может производиться различными способами: по белой линии, методом бокового разреза и сдиранием чулком.

На мясокомбинатах и крупных бойнях съемка производится на конвейере; при этом каждый рабочий специализируется на определенной операции. Шкуру снимают с подвешенной туши, предварительно обескровленной. Линии разреза и контуры шкуры при съемке по белой линии показаны на рис. 18 и 19.

А. А. Брауном и М. А. Рейзманом [2] был разработан метод съемки шкуры боковым разрезом, что дает два крупона — верхний и нижний, более равномерные и однородные по структуре и физико-химическим показателям. Линии бокового разреза и контуры крупонов изображены на рис. 20—22.

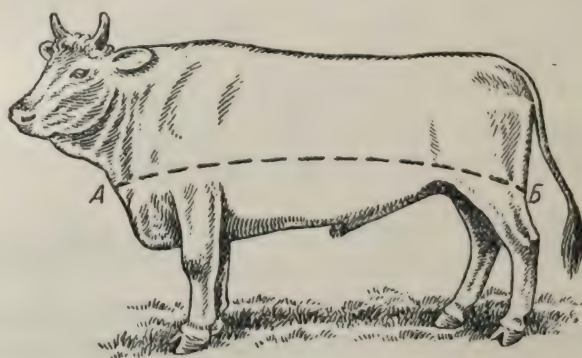


Рис. 20. Изображение вола с указанием линии бокового разреза (линия А—В)

Метод бокового разреза не нашел широкого распространения, так как он требует съемщиков высокой квалификации и не дает преимуществ при крое.

С мелкого скота (телят, овец) шкуры снимают подрезыванием ножом у ног, головы и брюха и отдираанием вручную с остальных частей тушки.

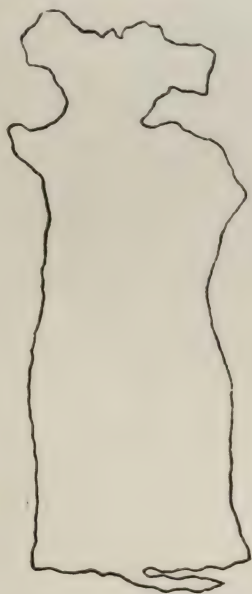


Рис. 21. Верхний «крупон»



Рис. 22. Нижний «крупон»

Метод сдирки широко распространен для съемки шкур со свиней.

Основным требованием, предъявляемым к съемке шкур, является отсутствие на шкуре прирезей мяса и сала, подрезей и прорезей. Наличие этих дефектов обуславливается применением ручного ножа.

Существует механизированная съемка с применением специальных ножей и пневматическая съемка. Однако эти способы недостаточно распространены.

5. ОБРЯДКА

Шкуры после съемки с животного, особенно если она производилась не на мясокомбинатах, получают в большей или меньшей степени загрязненными и покрытыми различными утяжелителями, к которым относятся: навал, прирезы мяса и сала, уши, ушные хрящи, рога, хвостовые кости, копыта, ноздри, губы и т. п.

Навал — это помет животного, смешанный с грязью, приставшей к шерсти. Удаление навала необходимо, поскольку он прежде всего создает на шкуре среду, благоприятную для развития бактерий; в процессе хранения такая шкура легко портится.

Кроме того, шкуру с навалом трудно хорошо законсервировать, она плохо поддается сушке, трудно определить ее вес, она плохо отмачивается и способствует развитию гнилостных процессов в отмоке.

Лучшим способом удаления навала и грязи является обмывание животного перед убоем, что производится на мясокомбинатах. Иногда эту операцию выполняют после снятия шкуры с животного. Для этого применяют навалосгонные машины типа мездрильной ММ-4 с особым ножевым валом или навал удаляют вручную тупиком на колодах.

Мало загрязненные шкуры промывают в баркасе или под душем, соскребывая загрязнения скребком. Вода при промывке должна применяться чистая, не содержащая микроорганизмов и органических веществ.

Удаление рогов, копыт, ушей и репиц состоит в вырезывании их ножом.

Удаление прирезей мяса и сала должно производиться тщательно, поскольку оно имеет большое значение для равномерного консервирования шкуры. Эту операцию выполняют на мездрильных машинах или вручную на колодах. Для удаления сала со свиных шкур применяют строгальные машины.

6. КОНСЕРВИРОВАНИЕ

Шкура, только что снятая с животного, носит название парной. Парные шкуры могли поступать в производство в таком виде лишь в то время, когда кожевенные предприятия имели мелкий, кустарный характер, перерабатывали незначительное количество сырья. При современном состоянии кожевенной промышленности на заводах перерабатывается одновременно несколько партий однородного сырья, для подбора и комплектовки которых требуются достаточные его запасы. Кроме того, сырье часто транспортируется с местных заготовительных пунктов на кожсырьевые заводы в течение длительных промежутков времени и не сразу попадает в переработку. Все это делает невозможным хранение сырья в парном виде.

Шкура, начиная с момента убоя животного, подвергается различным изменениям, называемым посмертными изменениями.

Посмертные изменения вызываются в шкуре бактериальными и ферментативными (автолитическими) процессами.

Бактериальные процессы. На шкуре животного находится до 20 видов различных бактерий, к которым относятся как непротеокластические, так и протеокластические. При температуре 20—37° и благоприятной питательной среде, например наличии крови и низкой щелочности, протеокластические бактерии развиваются с исключительной быстротой, что влечет за собой разложение шкуры.

В 1 мл бульона, засеянного культурой бактерий, полученных из свежей бычьей шкуры, содержавшего вначале 11 800 бактерий, после выдерживания в течение 1 часа при 20° обнаружилось до 13 800 бактерий, через 2 часа 17 700, через 5 час. — 71 000, а через 24 часа количество их возросло до 356 000 000.

Большинство бактерий развивается в течение 15 мин.; размножение их следует в геометрической прогрессии; через 1 час из одной бактерии образуются 16, через 2 часа — 256, через 8 час. — более 4 млн.

Кроме действия бактерий, в парной шкуре, особенно в первые часы ее лежания, протекают так называемые автолитические процессы, вызываемые ферментами, находящимися в самой шкуре. Процессу автолиза, который протекает при кислой реакции, благоприятствует понижение pH. Автолиз останавливается в щелочной среде при $pH=8$, в кислой примерно при $pH=3,2$. Кроме pH играют роль анионы; так, при одном и том же значении pH молочная и фосфорная кислоты влияют более благоприятно на процесс автолиза.

С увеличением порчи сырья, как показали исследования С. А. Павлова и И. С. Шестаковой, проведенные в 1937 г. [5 и 6], происходит накопление в нем молочной и фосфорной кислот.

В процессе кратковременного хранения парной шкуры она претерпевает изменения как физико-химических свойств, так и структуры. Происходит уменьшение способности коллагена к набуханию в щелочах. Накапливаются вещества, титрующиеся щелочью 0,05 н. NaOH в присутствии фенолфталеина.

На изменение микроструктуры влияют относительная влажность воздуха и температура. Трехдневная пролежка шкур при 18° и 70% относительной влажности сильно снижает их качество и приводит к меньшему выходу кож, которые получают с пороками.

Все приведенные выше данные указывают на необходимость консервирования шкур. Консервирование должно производиться не позднее 1—2 час. после съемки шкуры с обязательным предварительным остыванием ее.

Основными принципами консервирования являются: 1) понижение температуры, 2) удаление влаги, 3) химические изменения белковых веществ шкуры под действием консервирующих веществ. При этом создаются условия, неблагоприятные для действия бактерий и ферментов.

Удаление или уменьшение влаги может быть достигнуто сушкой или действием химических веществ (соли) или тем и другим вместе.

Кроме снижения количества влаги, при действии соли изменяется осмотическое давление, что также оказывает влияние на жизнедеятельность бактерий.

Как показали работы С. А. Павлова [4], при действии солей происходит химическое взаимодействие соли с белковыми веществами. Поэтому консервирование солью является также химическим способом защиты белковых веществ от воздействия бактерий и ферментов. Для действия ферментов должна быть свободна группа $-\text{COOH}$, или $-\text{NH}_2$, или $=\text{NH}$, или комбинация каких-либо двух из этих групп; так как все они до известной степени заняты, возможно лишь незначительное действие бактерий или ферментов, величина которого определяется прочностью химического соединения с солями [4].

Как показали работы И. С. Шестаковой [7], изложенные выше соображения применимы для случаев незначительного воздействия солей на белки, без нарушения поперечных связей в белках, и относятся к ферментам, находящимся в самой шкуре животного и способным вызывать автолитические процессы.

Шкуры, консервированные разными способами, различаются не только по содержанию влаги, состоянию морфологической структуры и физико-химическим свойствам, но и по химической природе.

Консервирование может производиться замораживанием, сушкой, обезвоживанием солью (мокросолением), обезвоживанием солью и сушкой (сухосолением), кислотнo-солевой обработкой (пикелеванием) и кислотнo-солевым консервированием.

ЗАМОРАЖИВАНИЕ

Замораживание — простейший по принципу и выполнению метод консервирования. Он основан на прекращении деятельности бактерий и ферментов при низкой температуре. Хотя в замороженном состоянии сырье может храниться долгое время, все же этот вид консервирования носит только временный характер, так как зависит от температуры окружающей среды. Повышение температуры выше 0° вызывает оттаивание шкур и быструю их порчу, что особенно опасно при перевозках на дальние расстояния. Вопрос действия замораживания на белковые вещества шкуры изучен мало.

По данным М. А. Рейзмана [8] и И. Б. Басса, при замораживании вода, связанная с фибриллами, расширяется в объеме, разрывает ткань и частично разрывает ее. Это ведет к получению слабой на разрыв и дряблой кожи. Опытные данные М. С. Люксембурга [9] по замораживанию и размораживанию шкур с последующей их засолкой показали, что при правильном хранении, размораживании и переконсервировании мороженого сырья из него можно получить кожи для верха обуви качества, не отклоняющегося от нормального.

На качество шкуры влияют температура и скорость замораживания. Важным процессом, действующим на качество кожи, является размораживание шкур. При быстром размораживании получается шкура с обезвоженным волокном, так как вода быстро испа-

ряется и не успевает обводнить волокно. Повышенная температура и влажность при размораживании способствуют развитию гнилостных процессов.

Мороженое сырье имеет целый ряд недостатков: оно хрупко, легко ломается, громоздко, не дает возможности определить его истинный вес и пороки, поскольку разгибать шкуры опасно. Эти недостатки обуславливают нетранспортабельность мороженого сырья.

Мороженое сырье имеет специфические пороки, наиболее распространенным из которых является «быглость». Этот порок возникает, когда шкура замерзнет при очень низкой температуре и сильном ветре. При этом происходит изменение ткани шкуры, на ней образуются пятна белого цвета — «быглые» пятна, иногда поражающие всю шкуру целиком. При сильной быглости места, пораженные этим пороком, даже не поддаются дублению.

Кроме быглости, замороженное сырье часто имеет ломины, рыхлость и ряд других пороков.

Практически способ консервирования замораживанием возник с давних времен в Сибири под влиянием бытовых, природных и торговых условий.

В современной практике вследствие пониженного качества замороженных шкур инструкцией по первичной обработке кожевенного сырья запрещается применение на заготовительных пунктах этого метода консервирования как вредного. В случае использования его в качестве исключения, при отсутствии возможности применения других способов, следует соблюдать ряд правил и прежде всего проводить хорошую обрядку.

Рекомендуемым способом является замораживание в форме конверта шерстью вверх.

При правильном и быстром замораживании сырье теряет до 1 % веса, быглое же сырье может терять до 25 % веса. ГОСТ 1134—51 установлен вес мороженого сырья равным 95 % от парного.

ПРЕСНОСУХОЕ КОНСЕРВИРОВАНИЕ

Пресносухое консервирование, заключающееся в сушке шкур, основано на невозможности деятельности микроорганизмов в отсутствие необходимого количества влаги. Этот способ наиболее старый и простой.

Однако, несмотря на простоту, он требует соблюдения некоторых правил для сохранения качества сырья.

Прежде всего следует поддерживать определенный температурный режим, так как в зависимости от температуры в шкуре могут происходить изменения белковых веществ — как обратимые, так и необратимые (последние недопустимы).

Шкуры, высушенные на солнце, плохо поддаются отмоке, недостаточно набухают в зольниках, плохо мягчатся и плохо продуб-

ливаются. Это, видимо, связано с необратимыми изменениями белковых веществ.

Другим важным условием, которое следует учитывать при сушке, является необходимость равномерного удаления влаги как по площади, так и по толщине шкуры.

Неравномерность сушки по площади затрудняет правильное проведение отмоки, мездрения и последующих операций выделки кожи.

Быстрая солнечная сушка может привести к неравномерной просушке слоев шкуры. При этом происходит чрезмерное высыхание ее поверхностных слоев, которые, сжимаясь, задерживают удаление влаги из внутренних слоев. Во внутренних слоях создается среда, способствующая деятельности микроорганизмов.

Средний слой разрушается, и шкура расслаивается на два слоя — лицевой и мездряной.

Расслаивание может наблюдаться также, если при сильном воздействии высокой температуры солнечных лучей произойдет желатинирование внутренних слоев шкуры, которые при отмочно-зольных операциях перейдут в раствор. Если воздействие солнечных лучей было не столь сильным, то эти средние слои при дублении не продубливаются.

При наличии жира в шкурах солнечная сушка вызывает растапливание его и проникновение в толщу всей шкуры, что усложняет проведение операций производства кожи. Слишком медленная сушка также недопустима вследствие опасности возникновения бактериальных процессов.

Пресносухое консервирование имеет ряд преимуществ и недостатков. Его преимущество — простота и быстрота операции, независимость от наличия консервирующих веществ, удобство и надежность хранения.

Наиболее характерные пороки этого способа консервирования: ороговение, заломы, загнивание при подмочке и разъедание кожей, особенно если шкуры отсырели.

Обнаружить пороки в сухом сырье иногда бывает трудно, поэтому наблюдается расхождение сортности готовой кожи из пресносухих шкур.

Применение сушки наиболее целесообразно для мелкого сырья, так как его легче довести до сухого состояния; оно достаточно транспортабельно, а кроме того, его обработка связана с незначительным удлинением производственного цикла (за счет операции отмоки), а продукция из него получается не хуже, чем при других способах консервирования.

Применение этого способа для консервирования крупного сырья менее целесообразно, поскольку оно в данном случае труднее выполняется. Кроме того, крупное сырье, консервированное этим способом, нетранспортабельно, сильно удлинен производственный цикл

его обработки за счет удлинения отмоки, и весовой выход получается меньше, чем при консервировании мокросолением [9].

Практически сушка должна производиться только под навесом или в специальных сушилках.

Навесы с железными крышами должны иметь деревянную подшивку и дном с солнечной стороны закрываться деревянными щитами. Сушка под открытым небом, на земле, на крышах или под железными крышами без деревянной подшивки запрещается.

Перед сушкой шкуры должны быть очищены от грязи, навала, прирезей мяса и сала и других утяжелителей. Для сушки шкуры навешивают на шесты по хребту, шерстью внутрь. Шесты должны быть гладкие и круглые. Во время сушки шкуры передвигают на шестах опусканием одной из сторон. Расстояние между шестами с навешанными шкурами 12—14 см.

После просушки с мездриной стороны шкуры снимают и досушивают в развернутом виде на подтоварниках, попеременно поворачивая через 10—15 мин. то шерстной, то мездриной стороной для равномерного просыхания.

Через некоторое время после сушки шкуры укладывают или упаковывают.

При массовой сушке рекомендуется применять сушила. Наиболее благоприятной температурой сушки считается 18—25° при обязательной смене воздуха.

Сушка на воздухе — довольно длительная операция. Например, партия овчины при температуре 20—25° высыхает за 2—2½ суток, при 15—18° — за 4 дня. Сушка крупного сырья особенно продолжительна и трудоемка и требует в конце температуры 30—35°.

При сушке происходит усадка шкуры, т. е. уменьшение ее площади и толщины. Уменьшение площади парной шкуры доходит до 15%, толщины — до 30—40%. В хорошо просушенной шкуре содержится около 15% влаги (допустимо не более 20%). ГОСТ 1134—51 установлен выход пресносухого сырья в 40% от парного для всех видов шкур, кроме свиных; для свиных — в 45%.

МОКРОСОЛЕНИЕ

Мокросоление, или консервирование засолкой, — наиболее распространенный способ консервирования кожевенного сырья. Операция выполняется либо посыпкой бахтармы шкуры солью, либо погружением шкуры в концентрированный раствор соли (тузлук).

Принцип метода — отнятие части влаги от шкуры, создание в ней среды с повышенным осмотическим давлением и химическое взаимодействие соли с активными группами белка. Все это создает неблагоприятные условия для действия микроорганизмов и ферментов.

В процессе
творения соли
соли. Этот про
концентрация
щаяся в шку
На акт
солкой в
шем растворе
навала, раство
фузию соли в
4) действие те
рость бактери
мость немедле
Между пер
каждый из них
Перед засо
Как было
изводится двум
вается также п
засолкой с пос
Засолку вр
ной вверх на с
т. е. с уклоном
сыпают слоем
мездриной сто
укладывают ш
При расст
и загибы. Со
шкур; на утол
соли. Просол
В зависимо
гость и вид, ч
консервирован
Тузлучная
раствором сол
лях сухой сол
следующим об
Парные п
Затем после
вес. После от
с концентрира
лукования. Д
откачивая ст
тельность ту
шкур. Жид
3 Запас 926

В процессе засолки происходят диффузия насыщенного раствора соли в шкуру и вытеснение из нее влаги, которая растворяет соль. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не выравняется концентрация соли внутри и вне шкуры, т. е. пока влага, содержащаяся в шкуре, не превратится в насыщенный раствор соли.

На активность бактерий в процессе консервирования шкур засолкой влияют: 1) концентрация хлористого натрия в консервирующем растворе; 2) наличие в растворе питательных веществ (крови, навала, растворенных белков и т. д.), что также задерживает диффузию соли в шкуру; 3) непрерывное применение раствора соли; 4) действие тепла; 5) реакция среды; 6) условия дыхания; 7) скорость бактериального развития и вытекающая отсюда необходимость немедленного консервирования шкуры.

Между перечисленными факторами существует тесная связь, и каждый из них в отдельности не имеет решающего значения.

Перед засолкой необходимы промывка и обрядка сырья.

Как было указано выше, консервирование мокросолением производится двумя способами: 1) засолкой врасстил, которая называется также половой засолкой, или сухим посолом, и 2) тузлучной засолкой с последующей засолкой врасстил.

Засолку врасстил выполняют, уложив шкуру мездриной стороной вверх на стеллаж высотой 0,15 м по краям и 0,35 м в середине, т. е. с уклоном от середины к краям. Всю поверхность шкуры посыпают слоем соли. На эту шкуру расстилают следующую также мездриной стороной вверх и также посыпают ее слоем соли. Так укладывают штабель высотой 1—1,5 м.

При расстилании шкур должны быть расправлены все складки и загибы. Соль должна быть равномерно рассыпана по площади шкур; на утолщенные места надо насыпать более толстый слой соли. Просол продолжается 4—6 дней.

В зависимости от качества засолки мездра имеет разную упругость и вид, что является следствием различной потери в весе при консервировании засолкой врасстил.

Тузлучная засолка состоит в пропитывании шкур крепким раствором соли (тузлуком) и добавочном подсаливании в штабелях сухой солью. Практически операция тузлукования выполняется следующим образом.

Парные шкуры подвергают тщательной промывке и обрядке. Затем после обтекания шкуры сортируют и определяют их парной вес. После определения парного веса шкуры помещают в железобетонные бассейны, наполненные на $\frac{2}{3}$ объема раствором соли с концентрацией 26,2 %, которая поддерживается во все время тузлукования. Для этого через каждые 6 час. тузлук подкрепляют, откачивая старый раствор и накачивая свежий. Общая продолжительность тузлукования 16—20 час., в зависимости от развеса шкуры. Жидкостный коэффициент 2,5—3,8.

На мясокомбинатах СССР тузлукование обычно производят в баркасах объемом $6,7 \text{ м}^3$ с диаметром крыльев 900 мм, при жидкостном коэффициенте 2,5—4. Продолжительность тузлукования 16—20 час. Оптимальная температура 15° , температура выше 20° и ниже 10° не допускается.

Насыщенный раствор соли готовят в солерастворителях или особых чанах. Тузлук используют с 4—5 подкреплениями. Падение концентрации соли в тузлуке выражается следующими данными: свежий тузлук — 26,2% NaCl, после обработки первой партии шкур — 24,5% NaCl. Шкуры, выгруженные из тузлука, должны обтечь в течение не менее 2 час. Затем их дополнительно подсаживают сухой солью в штабелях. Для засолки расходуется до 25% соли (от парного веса шкур), причем допускается использование 50% соли, бывшей в употреблении.

Усол и сравнительная характеристика сырья, консервированного засолкой врасстил и тузлукованием. В процессе мокросоления шкуры теряют влагу и поглощают соль. Влаги теряется значительно больше, чем поглощается соли (по весу).

Уменьшение веса шкуры в процессе мокросоления называется усолом. Усол зависит от температуры и относительной влажности окружающего воздуха, количества и качества соли, продолжительности засолки, вида сырья и его шерстности, времени, прошедшего с момента убоя животного до консервирования, и ряда других условий, указанных выше.

Вопросами изменения веса сырья при засолке занималась Ленинградская кожсырьевая станция под руководством М. А. Рейзмана. Из полученных данных установлено, что в летнее время засолка идет скорее, чем в зимнее, и заканчивается в 2,5—5 дней. Потеря влаги в дерме доходит до 30% ее веса. Величина усола, в зависимости от условий, колеблется от 13 до 19%.

Определение усола мокросоленного сырья практически затрудняется тем, что уменьшение его веса происходит не только в результате консервирования, но и вследствие усушки при перевозках и хранении.

Усол сырья, консервированного в тузлуке, в среднем составляет 12% для осеннего короткошерстного сырья и 9% для зимнего. Величина усола зависит также от того, в который раз используется для консервирования раствор тузлука.

Так, усол мездреных шкур, консервированных в первом тузлуке, составляет 14,4%, в пятом — 12,6%, немездреных — соответственно 11,3 и 9,7%. Нормальная величина усола мокросоленных шкур принята равной 13%. Это значит — из 100 кг парного сырья должно получиться 87 кг мокросоленного. Для перевода веса мокросоленного сырья в парной надо вес мокросоленной шкуры умножить на 1,149.

Данные исследований показывают, что в тузлучном сырье имеется мало загрязнений, вымываемые состоят главным образом

из NaCl. Остатки
ний, чем в засолке
Продукт засолки
Содержание соли
а в засолке
Тузлукование
врасстил.

Как показали
из сырья тузлучного
чем из сырья, засол
засолки оказались
бург[?] приводит ст
с которой вполне м
ное в стандартных
личество, но и гара
ностью очищена от
балластных белков
рый практически мо
лукования и послед

Таким образом,
щества перед сырье
при хранении, 2)
шкур, 3) меньшее
щую стандартность

К недостаткам
1) больший расход
в то время как за
веса сырья; 2) бол
вления тузлука, за
нов и т. д., а также

В мокросоленом
ряд пороков (красн
сти изыскания сре
сырья. С этой цель
вления к соли при
хлористый цинк, би
веса соли), сода (3

Этот вопрос
в ЦНИКП. В резу
дихлорбензол, кото
ливает гнилостные
влияния и предохр
хлорбензол довол
для людей и жив
виды микроорганиз
других.

из NaCl. Обычно в этом сырье бывает на 2—3% меньше загрязнений, чем в засоленном врасстил.

Процесс диффузии соли при тузлуковании идет равномернее. Содержание соли в тузлукованной шкуре составляет 11—13%, а в засоленной врасстил 9,5—14%.

Тузлукованное сырье имеет меньше пороков, чем засоленное врасстил.

Как показали исследования, весовой выход кожи, полученной из сырья тузлучного способа консервирования, больше на 1—2%, чем из сырья, засоленного врасстил; полы кожи из сырья тузлучной засолки оказались более стойкими и плотными. М. С. Люксембург [9] приводит следующую характеристику тузлукованного сырья, с которой вполне можно согласиться: «Правильно протузлукованное в стандартных условиях сырье дает не только стандартное количество, но и гарантирует стандартный вес, так как шкура полностью очищена от грязи, в максимальной степени освобождена от балластных белков и дает более или менее постоянный усол, который практически можно установить применительно к условиям тузлукования и последующей засолки в штабеле».

Таким образом, тузлукованное сырье имеет следующие преимущества перед сырьем, засоленным врасстил: 1) большую стойкость при хранении, 2) большую однородность засолки по площади шкуры, 3) меньшее содержание грязи и балластных белков, 4) большую стандартность усоло, 5) лучшие выходы голяя и кожи.

К недостаткам тузлучного консервирования следует отнести: 1) большой расход соли, выражающийся в 50—60% от веса сырья, в то время как засолка врасстил требует лишь 55—40% соли от веса сырья; 2) большая потребность в рабочей силе для приготовления тузлука, загрузки и выгрузки сырья, переборки, чистки чанов и т. д., а также расход воды для приготовления тузлука.

В мокросоленном сырье при длительном хранении образуется ряд пороков (краснота, солевые пятна), что привело к необходимости изыскания средств, предотвращающих понижение качества сырья. С этой целью был предложен целый ряд веществ для добавления к соли при консервировании. К этим веществам относятся: хлористый цинк, бисульфит (1% от веса соли), бисульфат (1% от веса соли), сода (3—5% от веса соли) и др.

Этот вопрос подробно изучался М. С. Люксембургом [9] в ЦНИКП. В результате было предложено добавлять к соли парадихлорбензол, который, по данным автора, полностью приостанавливает гнилостные процессы в шкуре, не оказывая на нее вредного влияния и предохраняя шкуру от излишнего высыхания. Парадихлорбензол довольно легко испаряется, пары его безвредны для людей и животных, ядовиты для насекомых, убивают одни виды микроорганизмов и приостанавливают жизнедеятельность других.

Так как пары парадихлорбензола в пять раз тяжелее воздуха, они скопляются внизу; благодаря этому, находясь в штабеле между шкурами, они улетучиваются довольно медленно.

Добавлять парадихлорбензол рекомендуется в количестве 2% от веса соли, требуемой на подсолку, а при закладке сырья на длительное хранение — до 4% от веса соли. Парадихлорбензол необходимо тщательно перемешивать с солью.

Парадихлорбензол не предохраняет от образования на опойке солевых пятен; для борьбы с этим пороком предложено добавлять к соли соду в количестве 3% от веса соли. Но поскольку сода препятствует гниению сырья, рекомендуется при засолке опойка применять смесь соль — сода — парадихлорбензол в пропорции 100 : 3 : 2.

Для улучшения консервирующего действия соли рекомендуют добавлять к ней нафталин, квасцы, керосин.

В. Г. Бабакина [10], установив, что кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 надежно предохраняет сырье от гниения, предложила добавлять его в тузлучный раствор в количестве 0,75 г/л. Это также позволяет многократно использовать тузлук с подкреплением его (0,25 г/л) перед каждой новой партией.

Для предохранения сырья от гниения его надо обрабатывать перед сушкой в 0,5%-ном растворе кремнефтористого натрия (от веса сырья). Переконсервирование бактериального сырья хлористым натрием с добавлением 1% кремнефтористого натрия (от веса сырья) прекращает дальнейший процесс гниения.

ГОСТ 1134—51 установлен весовой выход всех видов шкур (кроме свиных), консервированных мокросолением при засолке врасстил, равным 87%, а консервированных тузлукованием с последующей засолкой врасстил всех шкур — 83%; для свиных шкур соответственно 90 и 91,5%.

Соль, применяемая для консервирования сырья, должна удовлетворять следующим требованиям: содержать MgCl_2 не более 1%, CaSO_4 и MgSO_4 — до 2,5% (в том числе CaSO_4 не более 1%), Al_2O_3 и Fe_2O_3 — не более сотых долей процента; величина кристаллов соли желательна равной 1 мм³.

Отработанная соль (после консервирования сырья) может употребляться только после регенерации. Вопрос регенерации соли пока окончательного разрешения не получил.

СУХОСОЛЕНИЕ

Консервирование сухосолением представляет собой комбинацию мокросоления и сушки, причем для предварительной засолки сырья расходуется приблизительно половина того количества соли, которое требуется для мокросоления. Предварительная засолка заменяет первые стадии сушки и предохраняет сырье от ороговения,

запеков и гниения в процессах последующей сушки. При сушке влага постепенно убывает и концентрация соли в растворе, находящемся в шкуре, увеличивается. Когда раствор приходит к насыщению, соль кристаллизуется как на поверхности, так и внутри шкуры.

М. А. Рейзман [2] считает, что процесс образования кристаллов не проходит безболезненно для шкуры, и хотя кристаллы выпадают главным образом в промежутках между волокнами, в потовых и сальных железах, все же целостность волокон нарушается, — они разрыхляются.

Целый ряд кожевников указывает на так называемые солевые разъедания, образующиеся в результате кристаллизации соли на отдельных участках лицевой поверхности шкуры при сильной сушке. Согласно одним работам, солевые разъедания происходят в результате кожного заболевания, возбудителем которого являются грибки, развивающиеся на шкурах при жизни скота. Ряд авторов считает, что солевые разъедания образуются вследствие наличия в шкуре примесей кальциевых солей. Этот порок встречается в сухосоленом сырье, но не является очень характерным для него.

В отношении изменений при хранении и консервировании сухосоленого сырья занимает среднее положение между пресносухим и мокросоленным. Оно имеет меньше пороков, чем пресносухое сырье.

Недостаток сухосоленого сырья — большая гигроскопичность, отчего оно легче увлажняется. В результате раствор соли стекает и шкура портится.

Несмотря на ряд преимуществ сухосоленого сырья перед пресносухим, кожевники встречаются с затруднениями при определении его сортности, так как мездра такой шкуры покрыта слоем соли. Поэтому при переработке сухосоленого сырья наблюдаются расхождения в сортности.

Это обстоятельство осложняется еще тем, что среди сухосоленого сырья встречаются испорченные и затем подсолненные и высушенные шкуры мокросоленого консервирования, дефекты которых обнаруживаются только в процессах производства кожи.

Применение сухосоления наиболее целесообразно в условиях жаркого лета южных районов, когда пресную сушку производить из-за высокой температуры воздуха нельзя, а также при необходимости транспортирования сырья на дальние расстояния, так как мокросоленные шкуры при этом неравномерно и сильно подсыхают, что отражается на их качестве. Наиболее подходящим этот вид консервирования для мелкого сырья.

Практическое выполнение засолки и сушки — то же, что и мокросоления и пресносухого консервирования. При подсушке мокросоленого сырья с него необходимо тщательно очистить соль.

Перед сушкой шкуры следует засаливать слегка, расходуя не более 20—25% соли от веса сырья.

Влажность сухосоленого сырья — 18—20% по отношению к весу шкуры без шерсти. Содержание соли — 15—20%. ГОСТ 1134—51 устанавливает выход всех видов сухосоленого сырья (кроме свиных шкур) в 50% от парного; выход свиных шкур — 55%.

ПИКЕЛЕВАНИЕ

Пикелевание состоит в обработке шкур раствором кислоты и соли.

Этот метод применяется для консервирования голья, т. е. шкур, прошедших отмочно-зольные операции и не имеющих шерсти.

Пикелевание в голье применяется исключительно для овчины и козчины, что оправдывается экономически благодаря правильному использованию шерсти.

Наиболее распространенный состав пикеля: 15—20% поваренной соли и 2% соляной или соответствующее количество серной кислоты и вода.

Пикелевание производят в барабанах в течение 1 часа. Затем голье сортируют, складывают пакетами и упаковывают в бочки, дно которых посыпают солью: утрамбованное в бочке голье посыпают сверху солью.

Пикелеванное голье легко подвергается плесневению и гниению при хранении в сырых помещениях и подмокании.

Иногда применяется двухванный способ пикелевания, при котором в первой ванне производится обработка сырья 10% соли и 1% серной кислоты и во второй ванне — насыщенным раствором соли.

КИСЛОТНО-СОЛЕВОЕ КОНСЕРВИРОВАНИЕ

Способ кислотно-солевого консервирования разработан в Центральной научно-исследовательской лаборатории Всесоюзного объединения Заготживсырье. Он состоит в обработке шкур смесью, состоящей из поваренной соли в различных сочетаниях с хлористым аммонием и алюминиевыми квасцами, и применяется для консервирования пушномехового сырья, а также шубных овчин. В последнем случае наиболее удачным составом смеси является следующий: 85% поваренной соли, 7,5% хлористого аммония и 7,5% алюминиевых квасцов. Смесь наносят на разложенную мездрой вверх шкуру и слегка втирают в нее; затем шкуры укладывают в штабель для пролежки на 7 суток.

Кислотно-солевой способ консервирования имеет ряд преимуществ: снижает количество пороков шкур, сокращает цикл их первичной обработки и цикл выделки.

По мере внедрения в промышленность этот способ, вероятно, найдет применение для консервирования мелкого кожевенного сырья, в частности овчины и козчины.

7. ХРАНЕНИЕ СЫРЬЯ

Для современных кожевенных заводов, перерабатывающих одновременно несколько больших производственных партий однородного сырья, требуются регулярные его поставки. Это создает необходимость наличия постоянных запасов сырья.

Как указывалось выше, первой предпосылкой возможности создания таких запасов является консервирование сырья. Вторую, не менее важную предпосылку представляет организация его хранения. Необходимость хранения сырья также вызывается сезонностью его поступления, так как наибольший процент убоя скота производится в осенне-зимний период.

Нормальным запасом для крупного кожевенного сырья считается запас, обеспечивающий двухмесячную, а для мелкого сырья трехмесячную потребность снабжаемых им кожевенных заводов.

Как бы хорошо ни было законсервировано сырье, оно со временем претерпевает ряд изменений, связанных как с изменением белковых веществ шкуры, так и с деятельностью микроорганизмов и вредителей (насекомых, мышей, крыс).

Основным фактором, обуславливающим качество сырья при хранении, является гигротермический режим, определяющийся температурой и относительной влажностью воздуха. Имеют значение также и способ укладки шкур в штабели и их размер, применение антисептиков и других веществ при досолке и обрядке сырья, так как от них зависит состояние белковых веществ шкуры, ее влажность, деятельность микроорганизмов, а следовательно, возможность появления тех или иных пороков сырья.

ХРАНЕНИЕ СУХОГО СЫРЬЯ

При хранении сухого сырья помещение должно иметь относительную влажность воздуха 65—70% и температуру не выше 30°. Это позволяет поддерживать влажность сырья от 12 до 20% и предохранить его от ломкости или загнивания, чему особенно легко подвергается сухосоленое сырье вследствие большой гигроскопичности.

Крыша помещения не должна быть проницаемой для тепла, в помещении не допускается сквозняк.

Штабели укладывают на подтоварники. Размер штабелей: укрупненных — 20 м² и среднего размера — 9 м²; высота может быть любая в зависимости от высоты помещения. Шкуры в штабель укладывают хребтом внутрь и только для выравнивания штабеля часть их кладут хребтом наружу.

Перед укладкой в штабели шкуры должны быть механически очищены от моли и кожееда, а поврежденные ими шкуры отобраны.

Для предохранения шкур от повреждения молью и кожеедом рекомендуется опрыскивание помещения, подтоварников и шкур керосином или скипидаром, или их смесью.

В последнее время в СССР пересыпают шкуры парадихлорбензолом или смесью последнего с нафталином, или порошком ДДТ [11].

Хранение пресносухого и сухосоленого сырья допускается в одном помещении, но в разных штабелях.

ХРАНЕНИЕ МОКРОСОЛЕННОГО СЫРЬЯ

При хранении мокросоленого сырья помещение должно иметь относительную влажность 75—80%, температуру не ниже 5° и не выше 20° и вентиляцию с однократным обменом воздуха в час. Крышу помещения необходимо утеплять. Объем, занимаемый сырьем, должен составлять не более 50% кубатуры помещения. Для создания гигротермических условий применяются холодильные машины, ледники и т. п.

Для укладки на длительное хранение должно быть подобрано сырье чистое, хорошо просоленное, без внешних признаков порчи.

Укладывать сырье следует на стеллажах. Минимальная площадь укрупненного штабеля 3×3 м при высоте 2 м, среднего — $2 \times 1,5$ м при высоте 1,25 м.

Имеются различные способы укладки шкур в штабели: врасстил, «в рыбку», в пакеты.

При укладке врасстил шерстная сторона одной шкуры прилегает к мездряной другой.

При укладке в рыбку шкуры складывают по хребту; в штабеле они лежат шерсть к шерсти и мездра к мездре.

При укладке в пакеты шкуры свертывают в пакет шерстью наружу и укладывают в стопки по 8—10 пакетов. Наилуч-

шее качество сырья получается при укладке врасстил, затем в рыбку и наихудшее — в пакеты.

Для изолирования наружных шкур штабеля от внешнего воздействия существует два способа укладки штабелей: способ фартушения и способ кордонной укладки.

При фартушении наружные стенки шта-

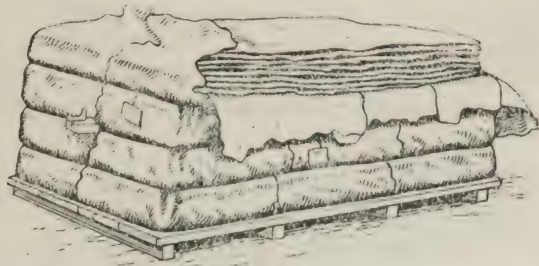
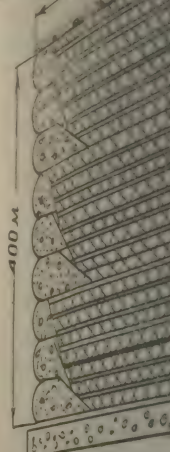


Рис. 23. Фартушение

беля обкладывают фартуками — шкурами (рис. 23).

При кордонной укладке ряд шкур обкладывают кордоном из сложенных шкур, в каждую из которых насыпано около

30 кг сырого сырья
слои между шкурами
ниги, и штабель



Железобетон

Шкуры внутри
с добавлением пара

КО

При хранении
мических условий)

Контроль режи
ная влажность (по
метрами).

Контроль сыр

вление только о в

ния сырья во все

а в теплое время

большую температу

Гнилостные процес

в штабеле. При п

должен быть разо

Пороками ш

ность. Знание по

с ними очень важ

чительны, что вы

или процесс ее

вание шкуры в

30 кг соли (рис. 24). В этом случае отсутствует воздушная прослойка между штабелем и наружной обкладкой, как при фартушении, и штабель хорошо предохранен от высыхания наружных шкур.

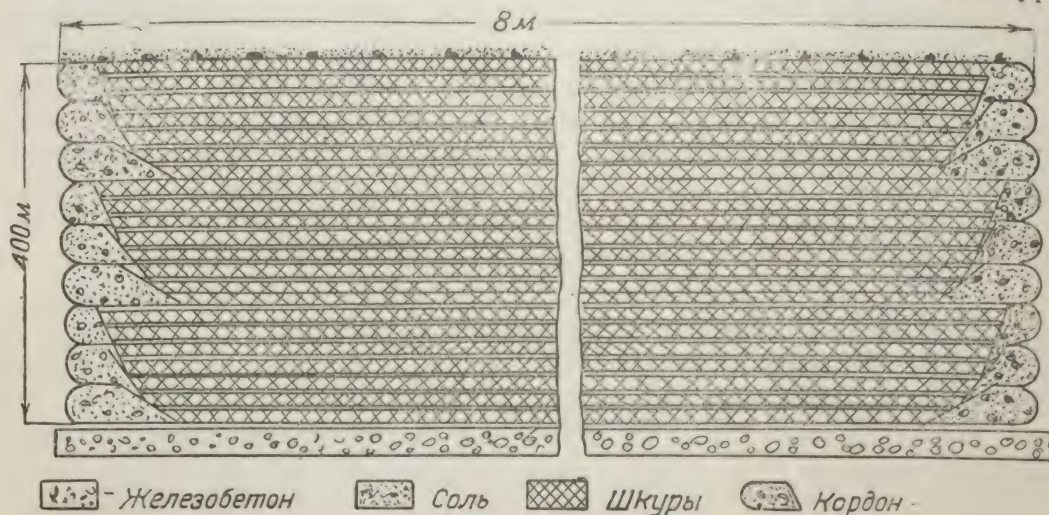


Рис. 24. Кордонная укладка шкур

Шкуры внутри штабеля в обоих случаях пересыпают солью с добавлением парадихлорбензола.

КОНТРОЛЬ ПРИ ХРАНЕНИИ СЫРЬЯ

При хранении сырья производится контроль режима (гигротермических условий) и состояния сырья.

Контроль режима. Систематически контролируется относительная влажность (психрометрами) и температура помещения (термометрами).

Контроль сырья непосредственным его осмотром дает представление только о внешнем состоянии сырья. Чтобы судить о состоянии сырья во всем штабеле, периодически через 10—15 дней, а в теплое время года 2—3 раза в неделю, измеряют внутриштабельную температуру и сопоставляют ее с температурой склада. Гнилостные процессы сопровождаются увеличением температуры в штабеле. При повышении температуры более 22—25° штабель должен быть разобран.

8. ПОРОКИ СЫРЬЯ

Пороками шкуры называют повреждения, понижающие ее ценность. Знание пороков, причин их образования и способов борьбы с ними очень важно. Пороки шкуры бывают иногда настолько значительны, что вызывают необходимость изменять назначение шкуры или процесс ее обработки или же делают невозможным использование шкуры в кожевенном производстве.

Пороки бывают общие, встречающиеся на шкурах различных видов, и специфические, свойственные только определенным видам сырья.

Кроме того, пороки разделяются на прижизненные, возникающие еще при жизни животного, и посмертные, образующиеся при убойе скота или последующей обработке и хранении шкуры. Соответственно ГОСТ, пороки делят на три группы: 1) прижизненные, 2) пороки от неправильной съемки, 3) пороки от неправильного консервирования и хранения.

ПРИЖИЗНЕННЫЕ ПОРОКИ

Пороки этой группы могут образовываться в результате кожных заболеваний, загрязнений шкуры и механических повреждений ее еще при жизни животного, а также вследствие неправильного кормления. В снижении сортности сырья прижизненные пороки играют значительную роль (до 60%). К этой группе пороков относятся следующие:

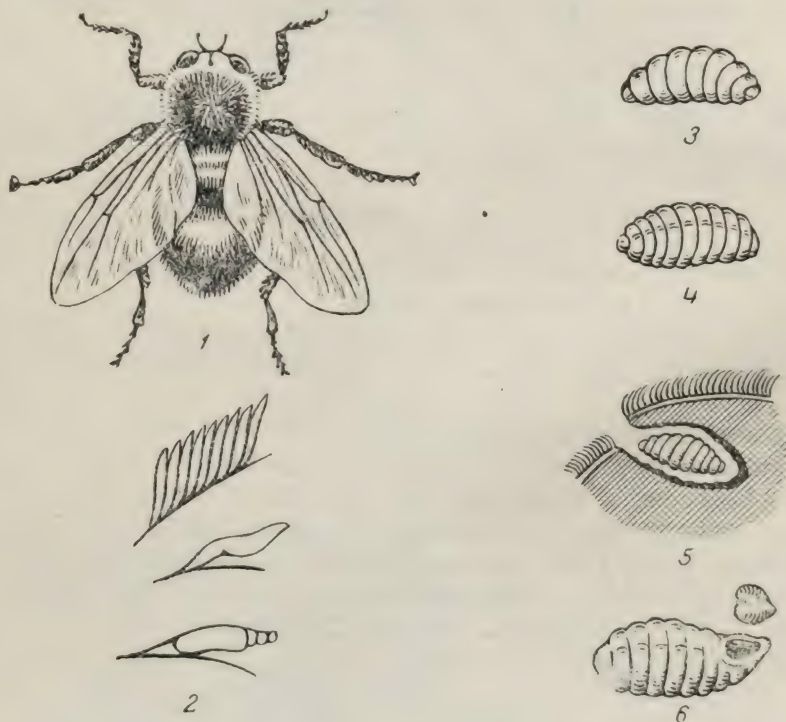


Рис. 25. Овод — 1 и разные стадии развития его личинки — 2, 3, 4, 5, 6 (увеличено)

С в и щ и — отверстия, появляющиеся вследствие прободения шкуры личинками овода (рис. 25), — один из серьезнейших и распространенных пороков шкур крупного рогатого скота и оленя. Диаметр отверстия 1—5 мм.

На шкурах крупного рогатого скота откладывает яйца овод двух видов: бычий и крупного рогатого скота; оба они очень близки по образу жизни и причиняемому вреду.

Самки овода откладывают яйца (крупного рогатого скота до 550 шт., бычьего до 800 шт.), прикрепляя их на особых ножках к шерсти и в тонких участках шкуры (живот, ноги). Через 10—12 дней (чаще 3—4) яйца превращаются в личинки величиной 0,5—1 мм, которые проникают в тело животного через поры шкуры. Под шкурой личинки развиваются в течение 9—11 мес., проходя до пяти возрастных стадий. В первых трех стадиях они находятся во внутренних органах (пищевод), а затем передвигаются в подкожную клетчатку около хребта, пробуравливают отверстие для дыхания и растут еще 3—3,5 мес. Вокруг личинки ткань шкуры воспаляется, вследствие чего образуется опухоль — желвак. Закончив свое развитие, личинки выходят через свищ, попадают на землю, где вновь развиваются в насекомое.

На одно животное в среднем приходится 10—16, а иногда 50—100 личинок. Заживление свищей происходит медленно и обычно заканчивается только к осени.



Рис. 26. Кожа со свищами



Рис. 27. Кожа с заросшими свищами

Свищи на шкуре бывают заросшие и незаросшие (рис. 26 и 27), но даже вполне заросшие свищи, незаметные в сырье, выделяются на лице выделанной кожи, так как направление коллагеновых пучков в месте заросшего свища иное, чем в остальной шкуре.

Шкуры оленя поражает более крупный вид овода, образующий отверстия большего размера.

Поражение свищами сильно обесценивает шкуры и притом в наиболее ценных их частях. Борьба с оводом имеет огромное значение. В качестве методов борьбы применяют: механический —

выдавливание созревших личинок из желваков руками и химический — умертвление личинок впрыскиванием в шкуру различных химических веществ (раствора фенола, сулемы, хлорпикрина, четыреххлористого углерода, сероуглерода, газаolina или ряда патентованных средств) или втиранием мазей. В последнее время стали применять для обработки животных масляный раствор ДДТ. Как показали работы Центральной научно-исследовательской лаборатории (ЦНИЛ) Кожсырья, Ленинградского сельскохозяйственного и Московского дерматологического институтов, этот способ дает хорошие результаты [11].

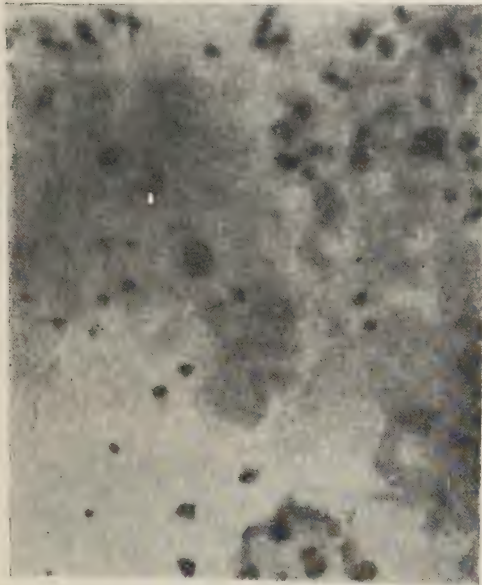


Рис. 28. Клещ-железница в голье яловки (вид с лица)

Кроме того, мерой борьбы с оводом может быть смена пастбищ, поскольку взрослое насекомое не летает дальше 30 км.

Клещ-железница — повреждение шкуры клещом особого вида. Клещ проникает в шкуру через волосяную сумку и размножается в сальных железах. При этом происходит воспаление ткани, разрушение сальных желез, волосяных луковиц и выпадение волоса. Кроме того, при попадании инфекции в пораженные места образуются гноиники. На шкуре поражение клещом выражается в образовании на ее мездряной стороне пятнышек желто-красного цвета, величиной в горошину, иногда выпуклых и гнойных. Внутри готовой кожи на пораженных местах появляются пустоты и провалы со стороны лица и бахтармы (рис. 28).

Поражение этим пороком характерно для шкур крупного рогатого скота, свиней, овчины и козчины. В сырье он довольно трудно определяется.

Борьба с клещом-железницей проводится специальным лечением (промывкой растворами мышьяковистых препаратов или дегтярным мылом), сменой выпасов, изоляцией больного животного.

Клещ поверхностный — повреждения, вызываемые

лесным клещом, который впивается в шкуру животного, прокалывает ее и сосет кровь.

Вшивость — поражение вшами, которые прогрызают лицо шкуры, разрушая его и лежащие ниже слои дермы. Вшивость особенно поражает свиные шкуры.

Оспины образуются вследствие заболевания животного инфекционной болезнью — оспой, поражающей чаще всего овец и коз. Оспины встречаются незажившие и зажившие.

Незажившие оспины имеют вид темнокоричневого пятна диаметром 0,5—1,25 см. Они хорошо видны в сырье с мездриной стороны, в голье образуют сквозные отверстия.

Зажившие оспины имеют вид беловатого, на козлине желтоватого, заостренного пятна; в готовой коже проявляются в виде бесформенной мерыи.

Оспины поражают большую площадь шкуры, располагаясь в середине ее. Поэтому необходимы профилактические мероприятия (прививки и др.), предохраняющие скот от заболевания оспой.

Короста — мелкая сыпь и небольшие ороговевшие корочки на поверхности шкур овец и коз. Этот порок очень напоминает оспины, но в отличие от них обычно затрагивает лишь лицевой слой шкуры. Если короста поражает только эпидермис, то это заметно не влияет на качество голья. При поражении дермы качество кожи сильно снижается.

Парша и чесотка — заразные болезни, при которых шерстная сторона шкуры покрывается гнойной коркой.

Парша вызывается особым грибом. В практике сырьевщики называют паршей лысые участки шкуры, покрытые струпами. В готовой коже этот порок вызывает изменение лица, или безличину.

Чесотка — поражение шкуры чесоточными клещами, зуднями, проникающими в глубокие ее слои, а также накожными и кожеедами, живущими на поверхности. Зудни делают кожу губчатой, накожные и кожееды вызывают поверхностные повреждения.

Болячки — незажившие места шкуры после болезней или разных поражений (укусы насекомых; язвы, вызванные власоедом, вшами; экземы, механические повреждения).

Болячка незажившая или зажившая, но еще распознаваемая в сырье, в готовой коже образует участок, непригодный для кроя. Кожа в месте болячки обычно бывает ломкой. Борьба с болячками выражается в хорошем уходе за животными (чистка, мытье, стрижка и т. п.).

Безличины — отсутствие лицевого слоя шкуры на отдельных местах. Безличины образуются от плохо пригнанной упряжи, при сбивании навала и т. п. Этот порок особенно значителен для тех видов кож, которые требуют хорошего лица.

Зачес — оголенное от шерсти и исцарапанное место на шкуре в результате длительного чесания животного.

Кнутовина — след от удара кнутом или плетью; имеет вид темнокрасной полосы (кровоподтека) без разрывов шкуры.

Этот порок особенно характерен для конских шкур, но встречается и на других видах сырья как след от ударов палкой.

Лизуха — оголенные от шерсти или с поредевшим волосом участки шкуры с поврежденным лицом; образуются в результате продолжительного лизания шкуры. Лизуха обычно имеет вид параллельных поверхностных царапин. Заросшая лизуха, которая в сырье часто маскируется отросшей шерстью, в голье выявляется в виде рубцов.

Роговина — надрывы или глубокие царапины, полученные от ударов рогами при бодании скота. Наиболее распространен этот порок на шкурах крупного рогатого скота. Располагаясь обычно на чепраке, он сильно снижает качество этой ценной части кожи. Мерами предупреждения является соответствующее содержание скота.

Рубец — заросшие царапины, раны, роговины или болячки. В зависимости от зарубцованности пораженного места оно легко или трудно различимо в сырье; в голье и готовой коже выделяется в виде углубления или затвердения с измененным лицом.

В хромовых кожах рубцы отличаются окраской и строением мерей; эти места кожи не могут быть использованы для кроя ответственных деталей обуви.

В юфти при выдерживании пробы на садку лица рубцы не считаются пороком; наличие рубцов часто вызывает расхождение в сортности сырья и готовой кожи.

Седловина — повреждения шкуры от трения седлом. Этот порок чаще всего встречается на конских шкурах.

Хомутина — рана или опухоль на шивороте шкур лошадей, образующаяся от трения хомутом.

Ярмо — рана или опухоль на шивороте шкур рабочего скота от поражения ярмом.

Царапины — следы повреждений колючей проволокой при чесании, при стрижке овец и т. п. Особенно важное значение этот порок имеет для верхних хромовых кож.

Тавро — место выжженного клейма. При выделке кожи пораженный участок проваливается или, если тавро зажившее, получается хрупким, ломким и непригодным для кроя.

Накостыш — прокол козьих и овечьих шкур колючей травой; характерен для сырья степных районов. В готовой коже проявляется в виде многочисленных мелких дырочек.

Моржевина — мелкие углубления или неровная поверхность лицевой стороны свиных шкур под сильно наслоившимся эпидермисом. Лицо готовой кожи, пораженной моржевиной, бывает грубым, неоднородным, потерявшим мягкость, блеск и тягучесть.

Борушистость — утолщенные складки в воротке шкур некастрированных бычков вследствие разрастания подкожной клет-

Эти виды пороков о
ной съемки шкуры. В
до 20%. Сырье мясокол
тельное количество. К п
Неправильный
что дает несимметричны
Выхватыва — глубо
шкура.
Подрезы — неск
дыры и прорез
Вздутость ме
шкура, покрытые тонки
проникновения воздуха
рой сырье шкур.

ПОРОКИ К
К этим видам пор
Благодарность — вы

чатки на шее и слабого развития шен в длину. Этот порок характерен для выростка, полукожника и бычка.

Борушистость сильно обесценивает сырье при переработке его на хромовые кожи для верха обуви.

То щ е в а т о с т ь — небольшая рыхлость шкуры вследствие истощения животного. В готовой коже тощеватые шкуры часто обнаруживают порок ж и л и с т о с т ь — отпечатки кровеносных сосудов на лицевой стороне кожи.

Т о щ а я ш к у р а — шкура со значительной рыхлостью и дряблостью вследствие истощения животного от плохого питания, холода или болезни. Этот порок встречается на шкурах мелкого сырья, полукожника и конины. Тощая шкура дает тонкую, пустую, сухую кожу.

М а к л а к — мешкообразная выпуклость шкуры в местах сочленения бедренных костей и таза; характерен для старого исхудавшего крупного скота; является признаком старости животного.

П а л а я ш к у р а — необескровленная шкура павшего животного с багрово-красным цветом мездры. Этот порок учитывается в опойке, овчине и козлине; в готовой коже вызывает жилистость вследствие наличия в кровеносных сосудах свернувшейся крови.

П о р а ж е н и е м и к р о ф и л ь а р и я м и — результат развития у животных мелких глистов. Этот порок был обнаружен и изучен в 1935 г. в ЦНИКП [9]. Заметить микрофилярии при внешнем осмотре сырья очень трудно; они хорошо видны лишь на микро-срезах. Под влиянием этого поражения отслаивается эпидермис, разрушаются волосяные сумки, выпадает волос, а дерма и лицевой слой шкуры бывают пронизаны тончайшими ходами.

ПОРОКИ СЪЕМКИ

Эти виды пороков образуются вследствие неумелой или небрежной съемки шкуры. В снижении сортности сырья они занимают до 20%. Сырье мясокомбинатов и боен имеет этих пороков незначительное количество. К порокам съемки относятся следующие:

Н е п р а в и л ь н ы й р а з р е з ш к у р ы (не по средней линии), что дает несимметричный контур и уменьшает полезный крой.

В ы х в а т ы — глубокие срезы мездры при съемке и обрядке шкуры.

П о д р е з ы — несквозные порезы шкуры ножом.

Д ы р ы и п р о р е з ы — отверстия в шкуре от прорезов ножом.

В з д у т о с т ь м е з д р ы — воздушные пузыри на мездре шкуры, покрытые тонкими пленками. Порок появляется вследствие проникновения воздуха в тушу до съемки шкуры и при очень быстрой сдирке шкур.

ПОРОКИ КОНСЕРВИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ

К этим видам пороков относятся:

Б ы г л о с т ь — выветривание шкуры на морозе.

Ломины и трещины — надломы и переломы в сухих и мороженных шкурах.

Комовая шкура — шкура, замороженная или высушенная комом, что затрудняет оценку ее качества.

Загибы, складки — нерасправленные, слипшиеся места на шкуре пресносухого консервирования. Складки сохраняют излишнюю влажность и легко подвергаются гниению.

Задымленная шкура — шкура, закопченная дымом при сушке. Вследствие частичного задубливания задымленных мест такая шкура плохо обводняется при отмоке.

Моделая шкура — шкура с потемневшей (томленной) мездрой, что вызывается разложением мездры при медленной сушке в условиях высокой относительной влажности при пресносухом консервировании. После отмоки на модельных шкурах обнаруживаются безличины и провалы.

Ороговение (запёк) — изменение белковых веществ шкуры при горячей сушке. Места, пораженные этим пороком, не поддаются отмоке, при золении не набухают и при дублении не продубливаются.

Шестовина — прелина, образовавшаяся в сухой шкуре на участке, прилежащем при сушке к шесту; во избежание этого порока при сушке следует менять места, прилежащие к шесту.

Кожеедины — места на пресносухой шкуре, изъеденные со стороны мездры личинками кожееда. В последнее время для борьбы с кожеедом применяют обработку сырья дихлорэтаном и ДДТ [11].

Молеедины — места шкуры, поверхностно или насквозь изъеденные молью. Этот порок поражает главным образом шкуры пресносухого консервирования; на сухосоленых шкурах встречаются лишь незначительные повреждения. В последнее время для борьбы с молью применяют обработку сырья дихлорэтаном и ДДТ [11].

Подмочка — потемневшее место на пресносухой или сухосоленой шкуре от попавшей на нее воды, способствовавшей гниению.

Ржавчина, или ржавое пятно, получается при соприкосновении мокросоленых шкур с железом. В зеленом голые места, пораженные этим пороком, имеют интенсивную зеленую, почти черную окраску, после пикеля желтую, остающуюся на цветной коже. Для устранения пятен целесообразно применять 1 %-ный щавелевокислый пикель.

Прелина — голые места, лишенные шерсти или с легко выдергивающейся теклой шерстью вследствие разложения (подпара) шкуры. На сухих шкурах прелые места не лишены шерсти, но мездра их имеет темножелтоватый цвет. Первыми признаками этого порока являются теклость волоса и ослизлость мездры, так как гнилостные микробы поражают в первую очередь подкожную клетчатку, клетки мальпигиева слоя, волосные сумки, сальные и потовые железы.

Иногда прелость шкуры проявляется в виде так называемой красноты — изменения окраски мездры. Этот порок обычно возникает в процессе хранения в штабелях мокросоленого сырья; он может поражать все его виды.

Краснота появляется в виде мелких пятнышек, более крупных пятен и, наконец, расплывчатых пятен, заполняющих большие участки. Иногда при глубоком поражении пятна проникают на шерстную сторону.

Цвет пятен — от светлорозового до коричнево-красного и даже красно-фиолетового. Краснота сопровождается ослизнением и выделением аммиака.

Появлению красноты способствует повышение температуры (22—28°) и относительной влажности воздуха (55—90%). Ряд исследований показал, что поражение краснотой вызывается микробами. Исследования, проводившиеся в ЦНИКП В. Г. Бабакиной и К. С. Кутуковой [9], показали, что поражение краснотой — это результат развития микробов, вырабатывающих красный пигмент; к этим микробам относятся *Micrococcus carneus* Zimmerman, *Micrococcus roseus*, которые могут быть внесены на шкуры с солью, водой и из воздуха. Они встречаются и на парном сырье, но могут размножаться только при наличии хлористого натрия.

Кроме перечисленных микробов, в покрасневшем сырье присутствует большое количество других микроорганизмов.

В результате гнилостных процессов лицо кожи становится матовым, тусклым, иногда на нем появляются безличины, получается отдушистость. Кожи, выделанные из такого сырья, отличаются непрочностью, рыхлостью, губчатостью и пустотой.

Солевые пятна — мелкие, бесформенные, темножелтоватые до коричневых пятнышки, появляющиеся на мездриной стороне шкур мокросоленого консервирования. Этот порок особенно характерен для опойка. По цвету различают три вида солевых пятен:

1) поверхностные светложелтые, располагающиеся группами; они не проникают глубоко в дерму, не затвердевают и бесследно удаляются с мездры соскабливанием; такие пятна почти не ухудшают качество кожи;

2) светлокоричневые, округлые, с обизвествленной корочкой, проникающие до середины толщины шкуры; при соскабливании таких пятен под ними обнаруживается изменение ткани;

3) темнокоричневые с провалившимся центром, жесткие на ощупь, проникающие глубоко в дерму, часто достигающие лица кожи; при соскабливании корочки обнаруживаются изменения дермы желтого цвета.

В местах, пораженных солевыми пятнами, наблюдаются изменения структуры и свойств дермы. Пучки коллагеновых волокон заметно набухают и теряют волокнистое строение. В дерме наблюдается аморфная порошкообразная зернистость, повидимому, являющаяся результатом отложения соединений кальция. Дерма в месте

солевого пятна окрашивается базофильно. Участки шкуры, пораженные соевыми пятнами, содержат больше, чем нормальные участки, кальция, фосфорной кислоты, солей железа.

По окружности соевых пятен обнаруживаются ядра соединительной ткани (фибробласты), что указывает на предрасположение определенных участков шкуры к развитию в них соевых пятен.

Соевые пятна могут образовываться на опойке как в первые дни консервирования, так и в течение всего времени хранения. Характер пятен не зависит от длительности хранения. Повышение температуры (20—22°) способствует образованию интенсивно окрашенных и глубоко проникающих соевых пятен. Изучению причин происхождения соевых пятен посвящено довольно большое количество работ, однако этот вопрос до сих пор окончательно не выяснен. Происхождение соевых пятен объясняют различно.

Некоторые авторы считают, что соевые пятна возникают в результате деятельности микробов, находящихся в шкуре или попавших в нее извне.

Другие приписывают происхождение соевых пятен наличию химических примесей в соли и денатураторах, применяющихся при консервировании.

Объясняют также образование соевых пятен как следствие деятельности микроорганизмов и отложения минеральных веществ, образующихся или из крови и примесей, находящихся в шкуре, или из продуктов разрушения шкуры.

Существует взгляд, согласно которому источником железа в шкуре является гемоглобин крови, и в образовании пятен играет роль своеобразная фиксация гемоглобина крови примесями соли.

По мнению В. Г. Бабакиной, соевые пятна возникают не от действия микробов, а вследствие физико-химических изменений ткани шкуры; эти изменения, начинающиеся еще до консервирования, проявляются потом во время хранения сырья.

Против каждого из этих взглядов имеются серьезные возражения и ни один из них не может быть принят для объяснения причин образования соевых пятен. Твердо установленным можно считать, что появлению пятен способствуют: наличие в шкуре крови, химические примеси в соли (CaSO_4 , MgCl_2 , соли Fe) и автолитические процессы, протекающие в шкуре после снятия ее с животного под действием находящихся в ней ферментов.

Поэтому мерами борьбы с появлением соевых пятен могут быть: тщательное удаление крови из шкуры, применение возможно чистой соли; создание в шкуре пониженного или повышенного pH (NaHSO_3 , Na_2CO_3); хранение шкур при пониженной температуре (10° и ниже).

Поражение сырья соевыми пятнами сильно отражается на качестве готовой кожи. В сырье соевые пятна вследствие малых размеров довольно трудно различимы. В голье они принимают буровато-грязноватый и зеленый цвет, лицо принимает зеленую окраску.

На готовой коже (опоек хромового дубления) места, пораженные солевыми пятнами, со стороны бахтармы имеют вид круглых зеленых пятнышек, которые на лице принимают травянисто-зеленый цвет (в случае, если солевые пятна имели светлорыжий и коричневый цвет) или видны в виде бурых безличинок. Участки поражения солевыми пятнами плохо воспринимают окраску и лощение и придают коже матовость и светлый тон.

9. ДЕЗИНФЕКЦИЯ КОЖЕВЕННОГО СЫРЬЯ

Среди животных встречаются случаи заболевания сибирской язвой — инфекционной болезнью, возбудителем которой является сибиреязвенная бацилла. Существуют три формы сибирской язвы: кожная, легочная и кишечная.

Для обнаружения сибиреязвенного сырья применяют метод precipitation. Этот метод заключается в соединении приготовленной особой сыворотки от животных, которым вводилась культура сибирской язвы, с вытяжкой из ткани павших животных. При этом в месте соприкосновения их образуется белое кольцо из белка, выпавшего в осадок. Эта реакция надежна только на пресносухом сырье, а на сырье других способов консервирования она получается не во всех случаях.

Все сырье, выделенное как зараженное после испытания по этому методу, а также все подозрительное на заражение необходимо обязательно подвергать дезинфекции, причем методы дезинфицирования должны гарантировать обеззараживание сырья без снижения его качества.

ЦНИКП предложил следующий метод: дезинфекция производится в двунормальном растворе сернистой кислоты с добавлением 10% поваренной соли при жидкостном коэффициенте 10 и температуре 30° в течение 6 час.; после этого сырье нейтрализуют 2—3 часа в 3%-ном растворе кальцинированной соды. Этот метод дает удовлетворительные результаты, но не убивает особо устойчивые штаммы сибиреязвенной бациллы.

Чаще всего используют метод пикелевания, который имеет три варианта. Наиболее распространен следующий: дезинфекция производится в 2%-ном растворе соляной кислоты и 10%-ном растворе поваренной соли при 30° в течение 40 час.

Существует ряд других, менее распространенных методов.

10. СТАНДАРТЫ НА КОЖЕВЕННОЕ СЫРЬЕ

Практическая работа с кожевным сырьем регулируется в СССР двумя стандартами: ГОСТ 1134—51 и ГОСТ 382—41. Первый, заготовительный, регулирует практику заготовок сырья, второй — сдачу сырья государственным кожевным заводам.

ГОСТ 1134—51 содержит требования к шкурам крупного рогатого скота, лошадей, верблюдов, ослов, мулов, овец, коз и свиней.

За исключением шкур свиней, перечисленные виды сырья делятся на мелкое и крупное кожевенное сырье. Кроме того, шкуры разделяются по состоянию и виду консервирования на парные, мороженные, мокросоленные, сухосоленные и пресносухие. В зависимости от вида и веса шкуры делят на четыре группы, по качественному состоянию — на четыре сорта.

Технические условия ГОСТ 1134—51 также содержат требования к внешнему виду (контурам) шкуры и качеству.

В одном из разделов ГОСТ приведены правила приемки, устанавливающие отношение веса консервированной шкуры к ее парному весу, дающие подробную номенклатуру четырех групп и правила определения сорта.

Сорт определяется допускаемым для шкуры числом пороков; при этом порок считается за один или несколько в зависимости от его характера.

При приемке кожевенного сырья производится осмотр каждой шкуры. Все виды сырья принимают по весу, овчину и козлинку — по площади.

В ГОСТ приведены правила установления веса парного сырья и сырья всех видов консервирования; даны указания о порядке определения скидок на недосол, сверхусол, усушку и неудаление утяжелителей; установлен порядок упаковки, маркировки и хранения сырья.

В приложении к ГОСТ даны характеристика пороков и таблица веса шкур в зависимости от способов консервирования.

ГОСТ 382—41 охватывает все виды сырья, сдаваемого кожевенным заводом, причем сырье делится на мелкое, крупное и свиное, с подробной номенклатурой для каждой группы.

Технические условия этого стандарта определяют внешний вид и характер обрядки; в 18 таблицах даны требования к сырию различных видов кожи.

В разделе «Правила приемки» нормируется порядок подбора производственных партий. Раздел «Методы испытания» содержит описание: а) методов определения утяжелителей, усола и площади сырья, б) методики гисто-бактериоскопического контроля, в) порядка измерения толщины шкуры и г) порядка измерения длины шерсти у овчин.

11. ПОНЯТИЕ О ПАРТИИ КОЖЕВЕННОГО СЫРЬЯ

Согласно ГОСТ 382—41, производственная партия определяется как «группа однородных шкур, подобранных по виду, развесу или размеру, методу консервирования, району происхождения или породе, толщине или плотности; по способу убоя, шерстности, сортности и другим признакам, обусловленным в разделе II (классифи-

какие
ответствен
ного сырья
ного сырья
пленки
Решение
ром и
дов и
для про
устанавли
развеса
того вида
Производ
одного
или же
изготовле
Производ
размера
их толщ

12. ХАРАКТЕРИСТИКА КОЖЕВЕННОГО СЫРЬЯ

В заготовках кожевенного сырья имеют шкуры крупного рогатого скота, лошадей, верблюдов, ослов, мулов, овец, коз и свиней, меньшее значение имеют шкуры мелких животных и морских животных.

ШКУРЫ

Шкуры крупного рогатого скота
К мелкому сырью
Склизок — шкура
лит (независимо от ве
Площадь шкуры при
1,4 мм; структура
3—4% толщины шк
лучков.

Склизок делится
с очень редким и
шкуркой длиной с
зуют для выработк
выработки хромов
Наиболее ценны
шкурки в процессе

кация) и III (технические условия) настоящего стандарта, — в соответствии с целевым назначением комплектуемой партии кожевенного сырья». В практике заводов по первичной обработке кожевенного сырья подбор производственных партий называется комплектовкой.

Размер производственной партии сырья определяется размером и производительностью основных аппаратов кожевенных заводов и жидкостными коэффициентами, установленными методикой для процессов, производимых в этих аппаратах. Объем партии устанавливают в килограммах парного веса. Исходя из среднего развеса шкур, определяют объем партии по количеству шкур каждого вида сырья.

Производственная партия должна быть подобрана из шкур одного способа консервирования: мокросоленых или сухосоленых, или же пресносухих. В партию должны входить шкуры одного производственного назначения из сырья одной группы и одного вида. Производственные партии комплектуются с учетом развеса или размера шкур, их толщины, плотности и шерстности.

12. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ВИДОВ КОЖЕВЕННОГО СЫРЬЯ

В заготовках кожевенного сырья в СССР наибольшее значение имеют шкуры крупного рогатого скота, лошадей, овец, коз и свиней, меньшее значение — шкуры ослов, верблюдов, диких копытных животных и морских зверей.

ШКУРЫ КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА

Шкуры крупного рогатого скота делятся на мелкие и крупные.

К мелкому сырию относятся следующие шкуры.

Склизок — шкура неродившихся или мертворожденных телят (независимо от веса), непригодная для мехового производства. Площадь шкуры примерно 40—50 дм², толщина в огулке 1,2—1,4 мм; структура отличается довольно толстым эпидермисом (3—4% толщины шкуры) и довольно рыхлой вязью коллагеновых пучков.

Склизок делится на склизок-голяк — без волоса или с очень редким и низким волосом и склизок шерстный — с волосом длиной свыше 2,5 см. С возрастом эмбриона качество шкурки улучшается. В зависимости от этого склизок-голяк используют для выработки галантерейных кож, а склизок шерстный для выработки хромовых кож для верха обуви.

Наиболее целесообразным способом консервирования склизка является сушка, так как при мокросолении изменяется структура шкуры в процессе хранения.

вающиеся при питании травой; в последнем случае мездра приобретает зеленоватый оттенок, шерсть грубеет и взъерошивается.

Палый опоек определяется по багрово-синему или темному цвету мездры.

Головки опойка являются высококачественным сырьем для выработки лучших сортов желатины.

Сортность опойка в голые и готовой коже ниже, чем в сырье, что объясняется наличием трудно распознаваемых в сырье или не учитываемых стандартом пороков. Сюда относятся солевые пятна, глубина проникновения которых трудно определяется, а также жилистость и молочные полосы, незаметные под шерстью.

Выросток — шкуры телят с переходной при линьке шерстью весом в парном состоянии до 10 кг включительно, вполне освоивших растительную пищу.

Характерные признаки выростка: переходная шерсть при линьке, оформившийся пучок волос на хвосте, бугорки на месте будущих рогов и более толстая, чем у опойка, шкура. Площадь выростка от 60 до 150 дм². Толщина 1,5—3 мм. Пределом низшего развеса выростка обычно считают 4 кг, хотя строго эта величина не установлена.

Отличить тяжелый опоек от легкого выростка довольно трудно. Характерными признаками выростка являются меньшая равномерность (сбежистость) по толщине, чем у опойка, наличие резко выявляющихся молочных полос, борушистость шиворота, захватывающая иногда до 1/3 всей полезной площади шкуры. В выделанном выростке меря вследствие изменения шерстного покрова более грубая, чем у опойка. Выросток покрыт отросшей, более грубой, тусклой, нередко слегка лохматой шерстью, почти без пуховых волос.

Массовый убой подросших телят производят осенью, ближе к началу зимы. Наиболее распространенный способ консервирования выростка — мокросоление.

Выросток идет на выделку плотной хромовой кожи для верха тяжелой обуви. Из выростка толщиной более 2,5 мм обычно получают спилок.

Наиболее распространенные пороки выростка — борушистость и болячки (как результат плохого обмена при перемене корма).

К крупному сырью относятся следующие шкуры:

Полукожник — шкуры подтелков и бычков весом в парном состоянии свыше 10 до 13 кг включительно. Шкуры такого веса у мелкого беспородного скота принадлежат животным в возрасте 1—1,5 года, а у породистого при хорошем содержании и кормлении — животным в возрасте в 5—7 мес.

Площадь полукожника обычно составляет 120—250 дм². Толщина шкуры 2,5—3,0 мм, иногда достигает 4 мм.

Массовый убой подтелков производят осенью и зимой.

Наиболее распространенный способ консервирования сырья этого вида — мокросоление.

По структуре полукожник близок к выростку, т. е. неравномерен по толщине (сбежистость) по направлению от чепрака к полам и воротку.

Шкура телки ровнее шкуры бычка; в последнем случае сильно выражена борушистость.

Полукожник идет на выработку хромовых кож для верха обуви (пригодны для этого назначения шкуры толщиной до 3 мм), а также на обувную юфть и технические кожи.

Готовая кожа из полукожника имеет менее гладкое лицо, чем кожа из выростка или опойка, но более нежное, чем у кож взрослых животных.

Полукожник бывает как летне-осеннего, так и зимнего убоя.

Наиболее распространенный порок полукожника — борушистость, которая проявляется у шкур бычков, особенно зимнего убоя. Кроме того, в воротке шкур зимнего убоя более часто встречаются болячки и парша.

Бычок — шкура бычка весом в парном состоянии свыше 13 до 17 кг (включительно). Площадь шкур 200—270 дм². Толщина в области огузка 3—4,5 мм. Шкуры бычков отличаются сильной борушистостью. Сбежистость выступает резче, чем у полукожника, вороток довольно толст. В готовой коже сильно выступают молочные полосы, сохраняющиеся при отделке, что затрудняет переработку бычка на хромовые кожи для верха обуви. Из бычка вырабатывают главным образом стелечные кожи и юфть.

Бычина — шкуры кастрированных быков всех возрастов весом в парном состоянии свыше 17 кг. В зависимости от развеса бычина делится на легкую свыше 17 до 25 кг включительно и тяжелую — свыше 25 кг.

Величина шкуры, ее вес, толщина в значительной мере зависят не только от возраста животного, но и от породы, условий содержания и кормления скота. При одном и том же развесе шкуры часто имеют разную площадь и толщину.

Толщина бычины в огулке 3,5—5 мм, в полах — 2—4,5 мм; площадь шкуры примерно от 300 до 570 дм²; длина 1,75—2,2 м, ширина в средней части 1,5—2 м; ширина пол не выше 25 см.

Чем раньше животное кастрировано, тем большей плотностью отличается его шкура. Шкуры быков, кастрированных в позднем возрасте, менее равномерны, со значительно утолщенным воротком. С увеличением возраста животного ухудшается качество шкуры, увеличиваются борушистость и количество других пороков.

Для микроструктуры бычины характерно почти одинаковое строение сосочкового слоя в различных топографических участках. Различия в строении шкур относятся к густоте, толщине и глубине залегания волоса, желез и т. п.

В шкуре бычки
и сетчатого слое
40—50 мм в участках
кожа имеет желтый
Бугай — шкура
шкура бычки идет
легких развесов идет
Согласно сортиров
назначение на выработ
Бугай — шкура
в состоянии свыше 17 кг
стоят на легкие — в
желе — выше 25 кг
содержания и кор
60 кг и выше; площа
4,5 мм, в воротке 4—
Шкура бугая ха
стков воротка, баш
Структура шку
чины и яловки, а с
тельно отличается
границы перехода
В огулочной
На бедрах и в за
построена по 1-м
поле бугая вяз
поле бычины.
Значительна
коллагеновых пу
и сетчатого слое
и яловки; в отл
сосочкового слое
Бугай счита
значительную ча
глубокими попер
Из бугая в
ские кожи, из
Яловка —
и выше. В зави
свыше 13 до
25 кг включите
входят шкуры
Площадь
в области огу
тяжелой — 3,

В крупоне толщина сосочкового слоя составляет около 30%, а сетчатого — 70% толщины дермы, в лапах же соответственно 40—50% и 50—60%. Эластиновые волокна встречаются в большом количестве в участках, построенных по 4 и 5-му типу сплетения.

Бычина является ценным сырьем для выработки подошвы, шорно-седельных кож, технических кож и сыромяти. Бычина самых легких развесов идет на выработку стелечных кож.

Согласно сортировке бычины по толщине определяется ее назначение на выработку того или иного вида кож.

Бугай — шкуры некастрированных быков весом в парном состоянии свыше 17 кг. В зависимости от развеса шкуры бугая делятся на легкие — весом выше 17 до 25 кг включительно и тяжелые — выше 25 кг. В зависимости от возраста, породы, условий содержания и кормления животного вес шкур бугая достигает 60 кг и выше; площадь шкур 550—600 дм²; толщина в огузке 4—4,5 мм, в воротке 4—6 мм и более.

Шкура бугая характеризуется утолщением периферийных участков воротка, башки и пол и сильной борушистостью.

Структура шкуры молодого бугая очень близка к структуре бычины и яловки, а структура шкуры старого бугая, наоборот, значительно отличается от нее. В шкурах старого бугая трудно наметить границы перехода от одних классов сплетения волокон к другим.

В огузочной части шкура бугая мало отличается от бычины. На бедрах и в задней части крупона бычины вязь сетчатого слоя построена по 1-му классу, а у шкур бугая по 3-му. В воротке и поле бугая вязь совершеннее и пучки толще, чем в воротке и поле бычины.

Значительная толщина бугая объясняется большей толщиной коллагеновых пучков волокон сетчатого слоя. Строение сосочкового и сетчатого слоев бугая аналогично строению этих слоев у бычины и яловки; в отличие от них у бугая несколько бо́льшая толщина сосочкового слоя.

Бугай считается менее ценным сырьем, чем бычина, так как значительную часть площади шкуры занимает шиворот, покрытый глубокими поперечными полосами.

Из бугая выделяют подошвенные кожи, сыромять, технические кожи, из шкур легких развесов — стелечные кожи.

Яловка — шкуры коров весом в парном состоянии от 13 кг и выше. В зависимости от развеса яловку делят на легкую, весом свыше 13 до 17 кг включительно, среднюю — свыше 17 кг до 25 кг включительно и тяжелую — свыше 25 кг. В эту категорию входят шкуры коров-нетелей и коров-маток.

Площадь яловки колеблется от 200 до 450 дм²; толщина в области огузка легкой яловки 2,5—4,0 мм, средней — 3,0—4,5 мм, тяжелой — 3,5—5,0 мм.

Строение яловки не имеет особых отличий от строения бычины; толщина коллагеновых пучков, а также ромбы, образующиеся от переплетения пучков, обычно несколько меньше, чем у бычины.

Шкуры нетелившихся коров более плотны и равномерны по толщине, имеют более нежное лицо, чем шкуры телившихся коров; по качеству они превосходят бычину и бычка. Шкуры коров, много раз телившихся, сбегисты (неравномерны по толщине), отличаются хотя и плотным, но сравнительно со шкурами нетелей небольшим чепраком и большими тонкими и слабыми лапами — заполистостью; заполистость объясняется растяжением живота при частом отеле.

В зависимости от развесов и толщины назначение яловки в переработке различно. Легкая яловка по толщине непригодна для подошвы и идет на выработку обувного верха, шкуры толщиной до 3,5 мм — на хромовые кожи для верха обуви, а толщиной свыше 3,5 мм — на юфть. В обоих случаях получается ценный спилок, пригодный для верха обуви.

Яловку среднюю используют для выделки кож шорно-седельных, сыромяти и подошвенных; тонкая средняя яловка идет на юфть, яловка тяжелая — на подошвенные, шорно-седельные и технические кожи; тонкие шкуры тяжелой яловки используются для легких шорно-седельных кож, сыромяти, юфти и стелечных кож.

К шкурам крупного рогатого скота относятся также шкуры буйволов и яков.

Б у й в о л — особая порода крупного рогатого скота, распространенная главным образом в Закавказье и Дагестане как рабочее и выючное животное. Шкура буйвола толста, тяжела и рыхла. Для шкур буйволов характерны те же группы развесов, что и для шкур других видов крупного рогатого скота.

Наиболее выгодное производственное назначение шкур буйвола вследствие их рыхлости — это технические кожи или сыромять; из них также вырабатываются подошва более низких сортов и стелечные кожи.

Я к — животное, относящееся к крупному рогатому скоту. Эта порода распространена в Ойротии и Южной Киргизии; используется как выючное животное и для верховой езды.

Шкуры яка характеризуются теми же группами развесов, что и шкуры крупного рогатого скота, и по качеству ничем особенно от них не отличаются.

* * *

Как уже указывалось, качество кожевенного сырья и процент выхода из него кожи зависят от ряда факторов: породы, пола, возраста, условий содержания и кормления.

Все породы крупного рогатого скота могут быть разделены на четыре группы: молочный, мясо-молочный, мясной и рабочий скот.

Реконструкция животноводства в СССР, проведенная за годы сталинских пятилеток, позволила резко улучшить породный ассорти-

Конское сырье
мышленности СССР
скота вследствие м

Конская шкура
ших ее от шкур к
бенностей является
ней части шкуры.
кожи. Конскую шк
ними на хребтово
но на $\frac{3}{4}$ длины
ловы.

Перед имеет
товая линия до
кую уплотненну
трудно производ

Своеобразно
сится не ко всей
к части ее, зани
симметрично рас
роны хребтовой
ваются шпиге
около половины
конской шкуры
расположения п
глядит хряще
Вследствие от
непроницаемост

Полы и в
волокон; сетча
ков, которые

мент поголовья крупного рогатого скота, повысить его продуктивность. Широкое разведение чистопородного скота, быстрые темпы скрещивания местных отродий с лучшими скороспелыми и высокопродуктивными породами, улучшение условий содержания и кормления животных — все это дало значительные результаты в отношении увеличения размера заготовок сырья и улучшения его качества. Резко увеличились размеры и вес животных и, соответственно, площадь шкур и их толщина. Правильное и достаточное кормление молодняка способствует его росту и дает возможность получить тяжеловесные шкуры от животных в возрасте 2,5 и даже 1,5 лет. При содержании скота в течение всего года в теплых хлевах и при достаточном кормлении сезонные изменения в товарных качествах шкур почти незаметны.

КОНСКИЕ ШКУРЫ

Конское сырье имеет большое значение для кожевенной промышленности СССР, хотя и уступает сырью крупного рогатого скота вследствие меньшего поголовья.

Конская шкура имеет ряд характерных особенностей, отличающих ее от шкур крупного рогатого скота (рис. 29). Одной из особенностей является различие в строении и свойствах передней и задней части шкуры, которые обычно используются на разные виды кожи. Конскую шкуру делят на *перед* и *хаз*; граница между ними на хребтовой линии лежит примерно на $\frac{3}{4}$ длины шкуры, считая от головы.

Перед имеет рыхлое строение. Хребтовая линия до гривы представляет жесткую уплотненную полосу, по которой трудно производить крой.

Своеобразное строение *хаза* относится не ко всей отделяемой площади, а к части ее, занимаемой двумя овалами, симметрично расположенными по обе стороны хребтовой линии, которые называются *шпигелем*. Шпигель занимает около половины площади *хаза*. Эта часть конской шкуры имеет особую плотность расположения пучков и при разрезе выглядит хрящевидной и стекловидной.

Вследствие отсутствия пор шпигель отличается водо- и воздухо- непроницаемостью, а также прочностью к истиранию.

Полы и вороток конины отличаются особым типом сплетения волокон; сетчатый слой состоит из очень толстых коллагеновых пучков, которые располагаются как бы пластинами в несколько слоев;

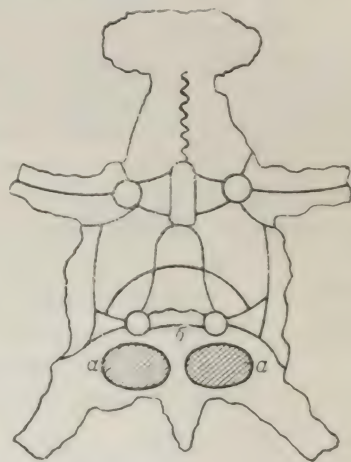


Рис. 29. Конская шкура:
а — шпигель, б — хаз

горизонтально расположенные пучки пронизываются вертикально расположенными.

Кроме различия в строении переда и хазы (шпигеля), конские шкуры имеют специфические внешние признаки: длинную или подстриженную гриву, удлинненную шею и конечности.

Размер, толщина и качество конских шкур зависят от породы, возраста и рода смерти животного.

Отечественные конские породы можно разделить на три группы: восточную, западную и смешанную. К восточной группе относятся главным образом верховые, к западной — рабочие лошади.

Конские шкуры, аналогично шкурам крупного рогатого скота, делятся на мелкие и крупные, а также по возрастным категориям.

К мелкому конскому сырью относятся:

Склизок — шкуры неродившихся или мертворожденных жеребят, непригодные для мехового производства. Площадь шкуры 30—60 дм^2 , вес 1—2 кг. Жеребок-склизок идет на выработку галантерейных кож.

Жеребок — шкуры жеребят-сосунов и жеребят, не перешедших на подножный корм, весом до 5 кг включительно, непригодные для мехового производства; характеризуются первичной несליнявшей шерстью; шкурка покрыта хорошо развитым, но еще не переросшим блестящим гладким волосом или муаристым шерстным покровом; дерма плотнее, чем у склизка. Площадь шкуры 40—90 дм^2 , иногда выше.

Жеребок является ценным меховым сырьем. Как кожевенное сырье используются только шкурки, не подходящие по качеству волосяного покрова для выделки меха. Из жеребка выделяют верхнюю хромовую кожу и перчаточную лайку.

Жеребок-уросток — шкуры жеребят, перешедших на растительную пищу. Вес до 5 кг; площадь 80—130 дм^2 , перерабатываются на хромовые кожи для верха обуви.

Выметка — шкуры конского молодняка весом свыше 5 до 10 кг включительно. Площадь выметки колеблется в пределах 120—200 дм^2 ; толщина в хазе 2—2,5 мм, в передине — 1,5—2 мм.

В выметке намечаются отличия в толщине и плотности хазы, что затрудняет обработку целой шкуры; в то же время разделение шкур на перед и хаз из-за малой площади каждой части нерационально. Наиболее целесообразна распиловка хазовой части выметки в голье. Этим достигается уравнивание толщины шкуры по всей площади. Выметка идет на выработку хромовой кожи для верха обуви, спилок пригоден на подкладку.

К крупному конскому сырью относятся:

Конина — шкуры взрослых животных весом свыше 10 кг. В зависимости от развеса различают конину легкую, свыше 10 кг до 17 кг включительно и тяжелую — свыше 17 кг. Площадь шкуры достигает 400 дм^2 . Толщина хазы 4 мм, переда — 1,5—3 мм.

Шкуры ослов и мулов (драмадера) отличаются: большой кустовой выход волос, обнаженных с животной опускается.

Шкуры ослов и мулов (драмадера) отличаются: большой кустовой выход волос, обнаженных с животной опускается.

Шкуры верблюдов (драмадера) отличаются: большой кустовой выход волос, обнаженных с животной опускается.

Вследствие разного производственного назначения передка и хазы в связи с особенностями строения этих частей шкуры их разделяют в сырье и подбирают в отдельные партии.

Конская передина — передняя часть шкуры, отрезанная с передними лапами при хазовании. В зависимости от развеса различают передину легкую, весом до 12 кг включительно, и тяжелую — свыше 12 кг. Площадь легких передин 160—250 дм², толщина на границе с хазом 2,5—3,5 мм. Площадь тяжелых передин 170—300 дм², толщина на границе с хазом 3—4 мм.

Передины перерабатывают на кожи для верха обуви хромового, растительного и хромо-растительного дубления.

Конский хаз — задняя часть конской шкуры, отрезанная от передка; в зависимости от веса различают хаз легкий, весом до 5 кг (включительно), и тяжелый — весом свыше 5 кг. Площадь легких хазов 60—190 дм², толщина в центральной части шпигеля 3—3,5 мм. Площадь тяжелых хазов свыше 90 дм², толщина в центральной части шпигеля свыше 3,5 мм.

Прежде хазы шли на выработку растительным дублением передков для сапог (гамбургский товар); при этом хаз сострагивали с бахтармы до линии шпигеля. В настоящее время толстые хазы (свыше 3,5 мм) идут на выработку подошвенной, тонкие — стелечной кожи.

Конские шкуры поступают главным образом в мокросоленом виде и частично в пресносухом.

ШКУРЫ ОСЛОВ И МУЛОВ

Шкуры ослов и мулов похожи на шкуры жеребка и выметки. По развесам они не разделяются. Площадь шкур взрослых животных 100—200 дм².

Шкуры ослов весьма плотны. По строению они напоминают конские шкуры с той разницей, что в них отсутствует шпигель, а уплотнение дермы распространяется по всему огузку. Возрастные изменения в строении и товарных свойствах шкур аналогичны изменениям, происходящим в шкурах лошадей. Значение шкур ослов и мулов для отечественной кожевенной промышленности невелико, что объясняется небольшим поголовьем.

ШКУРЫ ВЕРБЛЮДОВ

Шкуры верблюдов получают от верблюда двух пород: одногорбого (драмадера) и двугорбого (бактриана). Их характерные особенности: большая рыхлость и пористость, сильная сбежистость (особенно тонкая шея), глубокое залегание волосяных сумок и кустовой выход волос из одной сумки, наличие на шкуре семи больших, обнаженных от волос мозолистых образований, на которые животное опускается, ложась на землю, наличие выпуклости на гор-

бах. Шкуры взрослых верблюдов отличаются большим размером и весом.

Ввиду наличия горба верблюжью шкуру снимают разрезом вдоль хребта. Обрывать, консервировать, перевозить и перерабатывать верблюжьи шкуры удобнее в половинках, поэтому их часто делят пополам, разрезом вдоль живота. Верблюжьи шкуры консервируют главным образом сушкой.

Как по структуре, так и по способу консервирования верблюжьей шкуры являются неполноценным сырьем.

По возрасту шкуры верблюдов разделяются на два вида:

Верблюжонок — шкуры верблюдов-молодняка весом до 10 кг включительно.

Верблюжина — шкуры верблюдов весом: легкая свыше 10 до 17 кг включительно, средняя свыше 17 до 25 кг и тяжелая свыше 25 кг.

Из верблюжонка и легкой верблюжины вырабатывают стелечные кожи и юфть, из тяжелой верблюжины — сыромять и подошвенные кожи, верблюжьей шеи используют на галантерейные кожи.

Ввиду ограниченного поголовья верблюдов это сырье не имеет большого значения для промышленности.

ШҚУРЫ ОВЕЦ

В кожевенной промышленности перерабатывают шкуры овец, качество шерстного покрова которых не удовлетворяет требованиям меховой и овчинно-шубной промышленности.

Характерным для этого вида сырья является значительное различие в товарных свойствах и структуре в зависимости от породы, возраста и сезона убоя животного, а также других прижизненных факторов.

В отношении строения для шкур овец характерны следующие особенности. Эпидермис тонкий и образован небольшим количеством слоев клеток; он составляет 1,8—2,5% толщины шкуры. Мережа характеризуется равномерно рассеянным распределением мелких пор и довольно гладкой поверхностью. Дерма четко разделяется на сосочковый и сетчатый слои, причем толщина сосочкового слоя обычно больше толщины сетчатого слоя. Сосочковый слой, составляющий 70—80% толщины дермы, отличается большой рыхлостью вследствие обилия волосных сумок, сальных и потовых желез и мышц, поднимающих волос. В шкурах молодняка сосочковый слой развит сильнее, чем в шкурах взрослых животных.

Для сетчатого слоя характерна тонина коллагеновых пучков, менее плотных, чем у других животных, и преимущественно горизонтальный характер вязи; значительное количество жира ослабляет вязь. Жир часто располагается на границе сосочкового и сетчатого

слоев, что ослабляет их связь после удаления жира при выделке кожи.

Указанные особенности микроструктуры обуславливают свойства кож, выработанных из овчин, — малую прочность, сильную тягучесть, большую рыхлость и водопроницаемость.

В СССР разводят около 60 пород овец; эти породы можно разделить на следующие основные группы: короткохвостые, длиннотощехвостые, жирнохвостые и курдючные.

Согласно ГОСТ 382—41, шкуры овец относятся к мелкокожевенному сырью и подразделяются на четыре группы (русские, степные, помесные, тонкорунные), а по ГОСТ 1134—51 — на две (русские и степные).

Овчина русская — шкуры грубошерстных короткохвостых, тощехвостых, жирнохвостых (включая шкуры кавказских овец, кроме тушинской), взрослых каракульских и смушковых овец независимо от размера. Волосной покров их преимущественно белого и черного цвета. Размеры шкуры взрослого молодого животного 60—80 дм².

Шкура, получаемая от северной короткохвостой русской овцы, имеет небольшой размер, отличается плотностью и нежностью, что делает ее ценным сырьем для выработки шеврета; наличие хорошей шерсти увеличивает ценность этой овчины для шубного производства.

Шкура овцы длиннотощехвостой — плотная, нежная и не слишком жирная.

Шкуры овец жирнохвостых грубошерстных пород довольно крупные, жирные, с густой, длинной и не очень грубой шерстью. Они пригодны как для кожевенного, так и для шубного производства.

Из русской овчины вырабатывают хромовую кожу для верха обуви (обувной шеврет), одежды (одежный шеврет), шеврет шлемный, фильтрационную кожу, фотокожу, лайку. Сырье пониженного качества может перерабатываться на галантерейные и перчаточные кожи.

Овчина степная — шкуры курдючных грубошерстных овец, а также тушинской и монгольской породы, независимо от размера. Волосной покров этих шкур жесткий, преимущественно желтоватого и светлокоричневого цвета. Степные овчины обычно крупнее русских; площадь их 70—85 дм². Они очень жирны, особенно в области курдюка, поэтому выделанные из них кожи рыхлы, тягучи, со слабым отдушистым лицом и нередко покрыты жирными матовыми пятнами.

Для выработки шеврета используют преимущественно шкуры, имеющие плотную и нежирную мездру. Степная овчина используется также для выработки шубной овчины. Шкуры, непригодные на шеврет и шубную овчину, идут для выработки галантерейных, подкладочных и рукавичных кож.

Шкуры степных овец раннезимнего убоя имеют густой, шелковистый, высокий, ровный и крепко сидящий пух. Их используют в меховой промышленности для выделки пуховой овчины.

Овчина помесная — шкуры помесных овец (полученных от скрещивания овец грубошерстных пород с тонкорунными). Кожный покров этой овчины рыхлый, со слабым лицом и недостаточно прочный на разрыв.

Помесная овчина идет на выработку шеврета (при этом требуется специальная методика, обеспечивающая упрочение лица кожи), галантерейных, подкладочных и рукавичных кож.

Овчина-голяк тонкорунная — шкуры тонкорунных овец с шерстью длиной менее 2 см, непригодные для мехового производства. Кожный покров отличается тониной, слабым переплетением пучков волокон, рыхлостью, слабостью лица. Из овчины этого вида получают очень непрочные кожи, которые используют на галантерею, подкладку и рукавицы.

Овчины классифицируются также по районам. Прием и сдачу овчины, согласно ГОСТ, производят по площади. При этом площадь парной и мокросоленной шкуры принимается за 100 %, сухосоленной — 94 %, пресносухой — 90 % площади парной шкуры.

Консервирование овчины производят сушкой и мокросолением.

Характерные пороки овчины: загнивание, ломины, поражения молью и кожеедом, подрези, выхваты, оспины, болячки, короста. Многие пороки трудно распознаются в сырье, особенно при консервировании сушкой; это создает расхождение при определении сортности сырья и готовой кожи.

ШКУРЫ КОЗ

Козьи шкуры высоко ценятся как кожевенное сырье, поскольку из них вырабатывают кожи для верха высококачественной женской и мужской обуви. Микроструктура шкур коз характеризуется тонким эпидермисом (2—3 % толщи шкуры), граничащим с дермой ровной поверхностью (без образования заметных сосочков) и имеющим неглубокие воронкообразные впадины около выхода волосяного фолликула. Сосочковый слой иногда бывает толще сетчатого вследствие глубокого залегания волосяных сумок. Желез и жировых включений в козлине меньше, чем в овчине, поэтому сосочковый слой отличается меньшей рыхлостью, чем у овчины, сетчатый слой — большей мощностью. Дерма козлы состоит из достаточно толстых и крепких пучков волокон, тесно переплетающихся в направлении, преимущественно параллельном лицевому слою, что придает мягкость выделанной коже.

Сетчатый слой козлы содержит меньше жира, чем сетчатый слой овчины. Лицо кожи, выделанной из козлы, жестче и прочнее, чем выделанной из овчины.

Анализ овчины на к
влияние отсюда возраст, врем
Различные пороки коз м
группы: овчинных, степных
По козловому сырью н
1) молочные и мясо-молочные
Согласно ГОСТ 1134—5
к мелкому сырью и, незави
группы: козлину хлебную, м
Козлину хлебную
страненных в земледельчес
з степных районах Сиби
шкур придонских пуховы
Хлебная козлиная хара
сравнению со степной коз
мездрой.

Хлебная козлиная пере
козлину — хромовые ко

Козлину степна
пуховых пород, распростра
теризуется густой однотон
шерстью с подшерстком и
более грубой мездрой.

Из степной козлы п
нему виду мало отличаю

Степная козлиная пере
козлину — хромовые ко

Шкуры диких ко
пологих млекопитающих
рана, сайги, архара (дика
ным по длине мертвым
кладочных кож.

Козлину консервируют
О влиянии пороков н
что и в отношении овчин

Шкуры свиней как и
имеют разное значение.
вают в ограниченном к
в царской России.

Свиноводство, игра
проблемы, значительно
ряет сырьевую базу ко
вание технологии кож
шкур полноценные кож
5
Закон 935

Аналогично овчине, на качество козлины оказывают большое влияние порода, возраст, время резки и т. д.

Различные породы коз могут быть разделены на три основные группы: равнинных, степных и горных коз.

По хозяйственному назначению породы коз разделяются на: 1) молочные и мясо-молочные, 2) пухово-мясные и 3) шерстные.

Согласно ГОСТ 1134—51 и 382—41, шкуры коз относятся к мелкому сырью и, независимо от развеса, разделяются на три группы: козлину хлебную, козлину степную и шкуры диких коз.

Козли́на хле́бная — шкуры коз молочных пород, распространенных в земледельческих районах европейской части СССР и в нестепных районах Сибири. К хлебной козлине относятся также шкуры придонских пуховых и мингрельских коз.

Хлебная козлина характеризуется более короткой и редкой по сравнению со степной козлиной шерстью разных мастей и плотной мездрой.

Хлебная козлина перерабатывается на шевро и хромовую козлину — хромовые кожи для верха обуви.

Козли́на степная — шкуры коз шерстных и шерстно-пуховых пород, распространенных в степных районах СССР; характеризуется густой однотонной (большей частью темных мастей) шерстью с подшерстком и по сравнению с хлебной менее плотной и более грубой мездрой.

Из степной козлины получается менее нежная кожа, по внешнему виду мало отличающаяся от кожи из хлебной козлины.

Степная козлина перерабатывается на шевро и хромовую козлину — хромовые кожи для верха обуви.

Шку́ры ди́ких ко́з — шкуры животных из семейства диких полорогих млекопитающих животных: дикой козы, косули, джейрана, сайги, архара (дикая овца) и кабарги; характеризуются ровным по длине мертвым волосом. Их используют для выделки подкладочных кож.

Козлину консервируют мокросолением и сушкой.

О влиянии пороков на качество козлины можно сказать то же, что и в отношении овчины.

ШКУРЫ СВИНЕЙ

Шкуры свиней как кожевенное сырье в СССР и других странах имеют разное значение. За границей свиные шкуры перерабатывают в ограниченном количестве; такое же положение было и в царской России.

Свиноводство, играющее большую роль в разрешении мясной проблемы, значительно развивается в Советском Союзе, что расширяет сырьевую базу кожевенной промышленности. Совершенствование технологии кожи в СССР позволило вырабатывать из свиных шкур полноценные кожи.

Из шкур поросят вырабатывают галантерейную и перчаточную кожу.

Свинные шкуры — шкуры свиней и боровов весом: легкие — свыше 1,5 до 4 кг включительно, средние — свыше 4 до 7 кг включительно и тяжелые — свыше 7 кг.

Площадь свиных шкур легких — до 50—60 дм² при толщине в чепраке 2—2,5 мм, средних — до 130 дм² при толщине 2—3 мм и тяжелых 135—170 дм², а при развесе 9 кг до 250 дм²; толщина тяжелых свиных шкур 3—4 мм, а при больших развесах до 5 мм.

Легкие и средние шкуры идут на выработку хромовых кож для верха обуви, тяжелые, толщиной 3 мм, целесообразно перерабатывать на юфть, шорно-седельные, стелечные кожи — для прошивной обуви и сыромяти. Особо тяжелые шкуры толщиной более 4 мм могут быть использованы на технические, шорно-седельные кожи и подошву.

Хряки — шкуры некастрированных самцов весом свыше 7 кг; характеризуются значительными утолщениями дермы в лопаточной части, а иногда в воротке. Шкура хряка резко отличается от свиной шкуры.

Переплетение в дерме хряков значительно более плотное, прослойки рыхлой соединительной ткани развиты слабо. Структура воротка и полы мало отличается от структуры огузка и спины. Шкура хряка наиболее тонка в огузке и на задних лапах; на лопатках и воротке имеются утолщения в 25—40 мм. Толщина шкуры хряка доходит до 5—6 мм. Наросты и толщина обуславливают большой развес хряка, достигающий до 40 кг (средние 17—18 кг).

Раньше наросты срезали и использовали на приготовление клея; в последнее время их распиливают в голье на 3—4—5 слоев по 4—5 мм; площадь полученного спилка почти равна площади кожи; благодаря отсутствию сквозных отверстий и плотной структуре из него вырабатывают подошвенную кожу. Толстые шкуры идут также на выработку технических кож.

ШКУРЫ ОЛЕНЕЙ

Дерма оленьих шкур состоит из тонких коллагеновых пучков рыхлой укладки.

Шкуры оленей, в зависимости от возраста, разделяют следующим образом.

Шкуры выпоротков и выкидышей, которые обычно используют как меховое сырье.

Пыжики — шкуры новорожденного оленя возрастом до 1 мес., идут на выработку меха.

Неблюй — шкуры молодого оленя, возрастом до 6 мес.; используется как меховое сырье.

Телята — шкуры оленей до годовалого возраста.

Крупные шкуры оленей старше 1 года.

Наиболее ценны для кожевенного производства шкуры телят, из которых вырабатывается замша.

ШКУРЫ ЛОСЕЙ

Лось — животное, встречающееся в лесной полосе СССР. Шкура лося по площади и толщине больше, чем шкура оленя. Из шкур лося вырабатывают толстую, но мягкую и очень прочную в носке замшу; особо тяжелые шкуры лося идут на выработку подошвенной кожи.

ШКУРЫ МОРСКИХ ЗВЕРЕЙ

Шкура моржа. Морж — один из крупных зверей отряда ластоногих. Площадь шкуры достигает 600 дм^2 , а вес ее без сала — до 200 кг (средний вес 70—80 кг); взрослое животное дает 150—200 кг сала; толщина шкуры 30—50 мм. Поверхность ее покрыта редкой шерстью, имеет глубокие морщины и складки; шкура отличается большой рыхлостью.

Шкуры моржа обычно перерабатывают на технические кожи для прокладок поршней, муфт, шлифовки стекол.

Характерные пороки шкур моржей — червоточины, прострелы, прелость, подрези.

Шкуры тюленей. Общими признаками строения этих шкур являются хорошо развитый роговой слой эпидермиса, нерезкое разделение дермы на сосочковый и сетчатый слои, из которых сосочковый обычно значительно толще сетчатого, что обуславливается глубоким залеганием корней остевых волос. Для дермы характерно большое количество жировых включений. В зависимости от вида тюленя шкуры значительно отличаются по признакам и товарным свойствам.

Шкуры тюленей используют как в кожевенном, так и в меховом производстве. Их перерабатывают на кожи для верха обуви, одежды, упряжи, галантерейных изделий, кожи тяжелых развесов — шорно-седельные и подошвенные.

Наибольшее значение для кожевенной промышленности имеют шкуры тюленей: гренландского, каспийского, нерпы и морского зайца.

Шкуры дельфинов. Так называются шкуры ряда видов мелких зубастых китообразных, относящихся к семейству дельфинов, к родам дельфинов, афелин и морских свиной.

Вес шкуры — до 2,5—3 кг, площадь 40—65 дм^2 , толщина — до 5 мм. Строение шкур дельфинов очень своеобразно. Эпидермис толст и достигает примерно $\frac{1}{3}$ дермы (1 мм). Снизу в эпидермис вдаются длинные тонкие сосочки дермы, отчего лицо кожи имеет шероховатую неровную поверхность. Поверхностный слой дермы отличается плотной вязью и отсутствием жировых включений. Пучки коллагеновых волокон переплетаются в различных направлениях,

Белухой называется до-
принадлежащее к семейству
Шкуры белухи сверху
которую нужно обязательно
затрудняет консервирование.
Вес шкур белухи дости-
идут на выработку верхних
стелечные, подошвенные и т.

Наиболее интересным и
сырья являются шкуры кит
принадлежит работнику ЦН
До сих пор китов разл
валы и др.) забивали
жира, которым они богат
китов, представляющее со
жировым слоем, имеет тол
наиболее интересных для
20—70% жира; наиболее
шкур; верхний, толщиной
25% жира.

Для получения жира
новой частью перетаплива
сывали в море, уничтожа
ного сырья, годного для
Если принять среднюю
лота в 60 м^2 , то только т
могут дать от одного кит
кожи могут дать шкуры
скота.
Изучение микростру
производилось в ЦНИКП.

главным образом под острыми углами. Чем глубже слой дермы, тем больше жировых включений, переходящих в мощный жировой слой подкожной клетчатки. Удаление жира создает трудности при выделке кож.

Шкуры дельфинов перерабатывают на галантерейные кожи и кожи для верха обуви как хромового, так и растительного дубления.

Характерные пороки шкур — подрезы, прорезы, укусы, дыры от пуль, прелины.

ШКУРЫ БЕЛУХИ

Белухой называется довольно крупное китообразное животное, принадлежащее к семейству белуховых, подотряду зубастых китов.

Шкуры белухи сверху покрыты толстой (до 10 мм) броней, которую пужно обязательно предварительно снимать, так как она затрудняет консервирование.

Вес шкур белухи достигает 40 кг; легкие шкуры (до 10 кг) идут на выработку верхних и галантерейных кож, тяжелые — на стелечные, подошвенные и технические кожи.

ШКУРЫ КИТОВ

Наиболее интересным и важным новым видом кожевенного сырья являются шкуры китов, инициатива использования которых принадлежит работнику ЦНИКП М. Г. Русакову [12].

До сих пор китов различных пород (кашалоты, финвалы, сейвалы и др.) забивали преимущественно с целью получения жира, которым они богаты. Так называемое «покровное сало» китов, представляющее собой шкуру кита с очень развитым кожно-жировым слоем, имеет толщину до 250 мм. В шкурах кашалотов, наиболее интересных для кожевенной промышленности, содержится 20—70 % жира; наиболее богаты жиром средние и нижние слои шкур; верхний, толщиной до 30 мм, содержит в среднем около 25 % жира.

Для получения жира все «покровное сало» вместе с коллагеновой частью перетапливали; остатки после вытопки жира выбрасывали в море, уничтожая таким образом тысячи тонн кожевенного сырья, годного для выработки жестких кож.

Если принять среднюю площадь шкур дальневосточного кашалота в 60 м², то только три верхних спилка (толщиной 5—6 мм) могут дать от одного кита 180 м² жесткой кожи. Такое количество кожи могут дать шкуры не менее чем с 60 голов крупного рогатого скота.

Изучение микроструктуры и химического состава шкур китов проводилось в ЦНИКП. Установлено, что шкуры кашалота имеют

резко дифференцированные свойства по толщине и топографическим участкам. Наиболее плотная структура свойственна головной части шкуры.

Наиболее ценен верхний (лицевой) спил, толщиной 5—6 мм, дающий винтовую подошвенную кожу; вполне удовлетворителен второй спил (7—8 мм), из которого получается подошвенная кожа рантового типа; третий и четвертый спилы рыхлы и нуждаются в уплотнении; нижние слои настолько рыхлы, что их, вероятно, наиболее целесообразно превращать в кожевенное волокно и использовать его для искусственной кожи.

Для получения максимального выхода кожевенного сырья из «покровного сала» китов важна правильная съемка его с туши и правильная разделка сала. В настоящее время признано наиболее выгодным разрезать шкуру вдоль по спине и брюху и делить на две зоны — головную и примыкающую к хвосту. Шкуру целесообразно снимать пластами размером 1×1 или $1 \times 1,5$ м, затем распиливать по слоям. Удаление сала производится прессованием на валковых прессах или экстрагированием дихлорэтаном [12].

Согласно ВТУ 1032—50, китовое кожевенное сырье разделяется на два вида: а) шкуры (верхний слой — пласты), б) шкуры плавников (верхний слой хвостовых плавников). Способ консервирования этого сырья — мокросоление. По сортности разделяют: пласты на шкуры I, II и III сорта, шкуры плавников — на шкуры I и II сорта.

Толщина распиленных слоев головной части шкуры кашалота 25 мм, спинной 15 мм, брюшной — 15 мм, хвостовой — 15 мм и хвостовых плавников — 10 мм.

ШКУРЫ РЕПТИЛИЙ

Шкуры рептилий — крокодилов, ящериц и змей перерабатывают на галантерейную кожу.

По строению шкуры крокодилов характеризуются толстым многослойным эпидермисом, а шкуры ящериц и змей — периодической сменой рогового слоя. Дерма образована пластами переплетающихся в горизонтальном направлении пучков коллагеновых волокон, связанных друг с другом волокнистыми перемычками.

При сортировке шкур пресмыкающихся их разделяют по длине на мелкие, средние и крупные.

Из ящериц в СССР используют шкуры варанов.

Вараны — крупные ящерицы, распространенные в Средней Азии. Длина шкуры до 1,5 м, площадь — до 15 дм². Шкуры варанов можно использовать на выработку кож для верха женской обуви.

Из змей, распространенных в СССР, имеют значение полоз, удав, кобра, медянка, гюрза, гремучник, шитомордник и некоторые разновидности ужей.

Кожевенное сырье
Шкуры змей снимают с
в день убоя. Консервирование
Шкуры
Как кожевенное сырье
зубати, трески, налима, акулы
Для костистых рыб харак
эпидермис. У акулы и костист
толст и многослоен.
Дерма построена из тонк
собой коллагеновых волокон.
друг другу и поверхности шку
стами. Жировых клеток в де
тонки.
Съем шкур с рыб должен
лова, так как посмертные про
Консервирование этого ви
Сушка неприменима, так как
сокращению волокон, что их
ние, близкое к парному.
Шкура зубатки
сильно и пеструю (85%). Раз
ней 60—70 см и крупной ви
на выработку кожи для верх
Шкура трески — р
личные кармаников от чешу
Шкура налима —
70 см; используется для ко
Шкура акулы отли
обработке; перерабатывает
чемоданную кожу, кожу д
Шкура белуги.
стигает 20 кг; площадь 4
1 м. На поверхности шкур
шипы; готовая кожа в ме
кой и твердой, что уменьш
щади шкуры.
Из шкуры белуги выд
лечную, а также для вер
Шкура сома. Д
толщина 1 мм; после об
изготовления галантерей
часто наносят искусстве
Шкура кеты. Д
из этих шкур выделява
имеет характерный рису

Шкуры змей снимают пластом или чулком не позднее чем в день убоя. Консервирование производится мокросолением.

ШКУРЫ РЫБ

Как кожевенное сырье наибольшее значение имеют шкуры зубатки, трески, налима, акулы, белуги, сома, кеты.

Для костистых рыб характерно наличие чешуи, покрывающей эпидермис. У акулы и костистых рыб с голой кожей эпидермис очень толст и многослоен.

Дерма построена из тонких пластов сгруппированных между собой коллагеновых волокон. Пласты, расположенные параллельно друг другу и поверхности шкуры, скрепляются вертикальными пластами. Жировых клеток в дерме нет. Эластиновые волокна очень тонки.

Съем шкур с рыб должен производиться немедленно после вылова, так как посмертные процессы ослабляют шкуру.

Консервирование этого вида сырья производят мокросолением. Сушка неприменима, так как она приводит к настолько сильному сокращению волокон, что их невозможно потом привести в состояние, близкое к парному.

Шкура зубатки разделяется по рисунку и цвету на синюю и пеструю (85%). Размеры: длина мелкой 50—60 см, средней 60—70 см и крупной выше 70 см; площадь до 30 дм²; идет на выработку кожи для верха женской обуви и галантерейных кож.

Шкура трески — размер 60—90 см, площадь 15 дм². Наличие карманчиков от чешуи придает лицу кожи жесткость.

Шкура налима — плотная с красивым лицом, длиной до 70 см; используется для кож галантерейных и для верха обуви.

Шкура акулы отличается наличием шипов, удаляемых при обработке; перерабатывается на кожи для верха тяжелой обуви, чемоданную кожу, кожу для сумок и портфелей.

Шкура белуги. Наименьший вес шкуры 3 кг; иногда достигает 20 кг; площадь 45—100 дм², толщина 2—3 мм, ширина 1 м. На поверхности шкуры по ее длине расположены в пять рядов шипы; готовая кожа в местах удаленных шипов становится ломкой и твердой, что уменьшает возможность использования всей площади шкуры.

Из шкуры белуги выделяют кожу: легкую подошвенную, стелечную, а также для верха обуви.

Шкура сома. Длина 60—125 см, площадь 35—45 дм², толщина 1 мм; после обработки не имеет лица; используется для изготовления галантерейных и подкладочных кож. На кожи сома часто наносят искусственное лицо.

Шкура кеты. Длина шкуры 0,5—1 м, площадь 6—15 дм²; из этих шкур выделяют кожи для легкой обуви и галантереи; имеет характерный рисунок в клетку. Достаточно прочна на разрыв.

13. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА КОЖЕВЕННОГО СЫРЬЯ

Оценка качества кожевенного сырья в настоящее время производится при помощи микробиологического, гистологического и химического исследований.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Методами микробиологического исследования сырья являются качественное и количественное изучение микробов, находящихся в сырье.

Метод микробиологической топографии. Наиболее правильное представление о состоянии шкуры и степени поражения ее микробами дает метод микробиологической топографии, разработанный и предложенный ЦНИКП для оценки сырья. Этот метод основан на непосредственном изучении микробов в шкуре и установлении соответствия между их свойствами и вызываемыми ими изменениями тканей шкуры.

Метод микробиологической топографии состоит из:

1) бактериоскопической топографии, заключающейся в непосредственном изучении морфологии, густоты и характера расположения микробов в разных слоях шкуры на микросрезах, сделанных как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении;

2) бактериологической топографии — высевок из отдельных слоев шкуры на различные питательные среды, что позволяет учесть качественную и относительную количественную заселенность каждого слоя шкуры;

3) синтетической топографии, заключающейся в сопоставлении результатов, полученных по первым двум способам;

4) коррелятивной и экспериментальной части — сопоставления результатов первых трех способов с изменениями структуры шкуры.

Метод микробиологической топографии в полном объеме использован для научно-исследовательских работ, в практической же работе применяется в сокращенном виде и заключается в сопоставлении бактериоскопической топографии с изменениями тканей шкуры и с внешним состоянием сырья. Выполнение этого метода занимает около 2 час.

На основании результатов анализов сырья, полученных по указанной схеме, ЦНИКП разработана балльная оценка кожевенного сырья [9]. Общий балл оценки складывается из баллов, характеризующих: 1) степень и глубину проникновения микробов в шкуру, 2) состояние элементов тканей и 3) внешнее состояние шкуры (вид, запах и т. д.).

Максимальная степень порчи кожевенного сырья по каждому отдельному разделу соответствует пяти баллам.

ГИСТОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Гистологическое исследование состоит в определении изменений отдельных элементов животных тканей и отклонений от нормы. Анализ выполняется при помощи микроскопа на вертикальных и горизонтальных срезах шкуры. При самостоятельном проведении этот способ, хотя и дает характеристику состояния сыра, но лучше и полнее характеризует его качество в сочетании с данными микробиологического исследования.

ГОСТ 382—41 принят метод гистобактериоскопического контроля сыра, который состоит в исследовании специально приготовленных срезов под микроскопом.

К бактериальным относятся шкуры, имеющие в сосочковом или сетчатом слое отклонения в строении тканей — разрушение большинства волосяных сумок, которому сопутствует базофилия, или разволокненность коллагеновых волокон (при количестве микробов в поле зрения 30—40 шт. и больше). Одним из показателей сильного разрушения являются фрагментация и полное растворение эластиновых волокон.

В случае нарушений в структуре шкуры при отсутствии микробов шкуру не считают бактериальной, а нарушения относят к прижизненным (чума у свиней, чесоточный клещ, микрофилярии и т. д.), если имеются показатели воспалительного процесса. Если нарушения не бактериального и не прижизненного характера, то они могут явиться результатом автолиза или воздействия химических веществ.

Показатели микробиологического и гистологического методов пока еще не увязываются тесно с качеством готовой кожи. Кроме того, эти методы требуют определенного навыка в выполнении и занимают довольно много времени. Видимые в микроскоп изменения при сравнительно непродолжительных сроках лежания сыра не дают резких показателей его пороков.

Г. Р. Вольперт [13] предложил контролировать качество козьевого сыра определением укорачивания изолированных коллагеновых волокон при набухании их в 0,13 н. соляной кислоте в течение 2 мин.

Волокна бактериального сыра менее устойчивы, чем волокна нормального сыра, и более сильно укорачиваются при набухании в кислоте. По данным Г. Р. Вольперта, для волокон из шкур крупного рогатого скота, козлы и овчины укорачивание на 45% является критической точкой, разграничивающей коллагеновые волокна нормального и бактериального мокросоленого сыра. Более низкий процент укорачивания имеют волокна нормального сыра и более высокий — бактериального. Измерение длины волокон производится окулярмикрометром.

Процессы, протекающие в шкуре, прежде всего вызывают химические изменения ее составных частей. Поэтому для определения состояния сырья должны быть применены в широком масштабе химические методы исследования.

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Химические исследования проводятся для определения качества сырья посредством тех или иных реакций, свидетельствующих об изменении состояния сырья, и для количественного определения составных частей шкуры и консервирующих веществ.

При изменении составных частей шкуры в ней накапливаются различные продукты разложения, которые можно обнаружить теми или иными способами. Оценку качественного состояния сырья можно производить исследованием экстрактивных веществ, т. е. веществ, извлекаемых из шкуры водой и не относящихся к белкам или жироподобным веществам.

М. А. Рейзманом предложено определять рН водной вытяжки, так как величина его в случае нормального и испорченного сырья различна. Предлагалось также определять в водных вытяжках аммиак и амины [5].

В экстрактивных веществах были обнаружены пировиноградная кислота [5], фосфорная кислота (С. А. Павлов), молочная кислота (И. С. Шестакова и С. А. Павлов) [5; 6]; по накоплению этих кислот можно судить об изменении качества сырья. В зависимости от степени порчи сырья в шкуре должны накапливаться продукты распада белковых веществ, по характеру которых можно определять глубину распада. Например, наличие в экстрактивных веществах тирозина показывает не менее глубокий распад белковых веществ, чем присутствие мочевой кислоты, и т. д.

Исследования, проведенные С. А. Павловым и И. С. Шестаковой в 1937 и 1944—1947 гг. [5; 6], показали постепенное (в зависимости от степени поражения сырья) накопление тирозина, цистина, мочевой, молочной и фосфорной кислот. Для определения этих кислот в сырье авторами предложено использовать ряд реакций [6].

Для оценки качества сырья по количеству продуктов распада белков в экстрактивных веществах предложено определение коэффициента Д (С. А. Павлов и И. А. Смородинцев) [5], числа Несслера и адсорбции иода (В. Г. Бабакина и К. С. Кутукова) [9].

Согласно ГОСТ 382—41, производится определение утяжелителей, усола, веса, площади и толщины шкур, наличия соды и консервирующей соли.

Весьма важным является определение усола, которое производится органолептически и аналитически. Методы определения всех этих показателей изложены в ГОСТ 382—41.

Количественное определение в установлении белковых и жироподобных хлористого натрия и соды. Химические методы вершены и требуют доработки. Также увязка их с методами и с показателями кожи.

В последнее время оценки кожевенного сырья, обеззола. Выяснено, что в зависимости от предварительных обработок, чем меньше плотность, тем больше в следующий раз.

Объемные изменения зависят от способа консервации. Объемный выход зависит от способа и в ряд следующим образом: пресносухое.

Показатель «объемный выход кожи» — показатель, определяющий в

1. Е. Ф. Лискин, Государственное издательство.
2. М. А. Рейзман, т. I, II, III, Гизлегпром.
3. Л. Адамец, С. А. Павлов, Труды ВПК, 1940.
4. С. А. Павлов, Труды ВПК, 1940.
5. Н. В. Чернов, С. А. Павлов, Термические качества кож, № 2, 1940.
6. С. А. Павлов, Термические качества кож, № 2, 1940.
7. И. С. Шестакова, ВНИИОлегпром, Гизлегпром.
8. М. А. Рейзман, С. А. Павлов, К. С. Кутукова, Гизлегпром, 1941.

Количественное определение составных частей сырья заключается в установлении влажности, зольности, содержания в нем белковых и жирораобразных веществ, а в случае консервирования — хлористого натрия и соды.

Химические методы оценки качества сырья еще далеко не совершенны и требуют дальнейшей разработки и улучшения. Необходимо также увязка их с микробиологическими и гистологическими методами и с показателями качества получаемой из сырья готовой кожи.

В последнее время В. Г. Складом [14] предложен метод оценки кожевенного сырья по объемному выходу зольного голья, обеззольного голья и кож различных видов дубления. Выяснено, что в зависимости от вида сырья объемные изменения в предварительных стадиях обработки различаются тем больше, чем меньше плотность сырья; в этом отношении сырье можно расположить в следующий ряд: овчина — опоек — выросток — яловка.

Объемные изменения в зольении, обеззольивании и дублении зависят от способа консервирования сырья. Консервирование снижает объемный выход голья и кожи. По объемному выходу, в зависимости от способа консервирования, сырье можно расположить в ряд следующим образом: парное — мокросоленое — сухосоленое — пресносухое.

Показатель «объемный выход» характеризует только количественный выход кожи из сырья, а не свойства сырья и готовой кожи, определяющие в совокупности качество и сортность последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Лискун, Отечественные породы крупного рогатого скота, Государственное издательство сельскохозяйственной литературы, 1949.
2. М. А. Рейзман, Технология и товароведение кожевенного сырья, т. I, II, III, Гизлегпром, 1933.
3. Л. Адамец, Общая зоотехника, стр. 142—156, 1930.
4. С. А. Павлов, Влияние нейтральных солей на белковые вещества шкуры, Труды ВИКП, Гизлегпром, 1938, стр. 183.
5. Н. В. Чернов, С. А. Павлов, И. М. Лечицкий, И. С. Шестакова, Курс технологии кожи, часть I, Гизлегпром, 1946.
6. С. А. Павлов и И. С. Шестакова, Химические реакции, характеризующие качество кожевенного, мехового и овчинно-шубного сырья, «Легкая промышленность», № 2, 1947.
7. И. С. Шестакова, Изменения коллагена под действием ферментов, ВНИТОлегпром, Гизлегпром, 1951.
8. М. А. Рейзман, Топография кожного покрова, Гизлегпром, 1932.
9. В. Г. Бабакина, Г. Р. Вольперт, М. С. Люксембург, С. А. Павлов, К. С. Кутукова, Технология и товароведение кожевенного сырья, Гизлегпром, 1939.

10. В. Г. Бабакина, Применение антисептиков в кожевенном производстве, Сборник работ ЦНИКП № 15, 3, Гизлегпром, 1947; Кремнефтористый натрий — антисептик для кожевенного производства, «Легкая промышленность», № 10, 1946.

11. А. П. Серегин, Меры улучшения качества кожевенного сырья и пути их использования, «Легкая промышленность», № 4, 20, 1951.

12. В. М. Рогов и Н. В. Булгаков, Новые виды кожевенного сырья и пути их использования, «Легкая промышленность», № 4, 18, 1951.

13. Г. Р. Вольперт, Определение качественного состояния коллагена в мокросоленом сырье, «Легкая промышленность», № 8, 14, 1948.

14. Н. В. Чернов, Курс технологии кожи, часть III, Гизлегпром, 1950.

15. Б. А. Кузнецов, Товароведение кожевенного сырья, Заготиздат, 1945.

16. Б. А. Кузнецов, Товароведение кожевенного сырья, Заготиздат, 1950.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЕЕ СОСТАВ

Все изменения, происходящие в коже, связаны с изменениями в процессах ее химического состава.

Химия шкуры является до сих пор еще недостаточной, возможно лишь при условии изучения химического состава частей.

Основными составными частями являются белковые вещества, жиры, углеводы, ферменты.

В построении шкуры участвуют три группы веществ, остальные три группы веществ, не участвующие в построении шкуры как таковой [1].

Соотношение всех веществ в шкуре зависит от животного. Поэтому при ориентировочных расчетах.

Реакция дермы шкуры в пределах величины pH.

Понятие вода шкуры — количество воды, определяемое методом определения ее веса при 105° до постоянной.

Содержание воды в шкуре в пределах в среднем.

Глава III

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ШКУРЫ И СВОЙСТВА ЕЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ

Все изменения, происходящие в шкуре в операциях выделки кожи, связаны с изменениями составляющих ее веществ. Поэтому для понимания процессов кожевенного производства необходимо изучение химического состава шкуры и свойств ее составных частей.

Химия шкуры является одним из самых трудных, сложных и до сих пор еще недостаточно изученных вопросов. Изучение ее возможно лишь при условии знакомства с химией тех веществ, которые входят в состав шкуры.

Основными составными частями шкуры являются: вода, минеральные вещества, жиры и жироподобные вещества, белковые вещества; кроме того, в шкуре присутствуют экстрактивные вещества, углеводы, ферменты.

В построении шкуры участвуют только основные составные части; остальные три группы веществ, необходимые для шкуры при жизни животного, не участвуют в ее построении и являются вредными для шкуры как сырья после снятия ее с убитого животного [1].

Соотношение всех веществ, входящих в состав шкуры, изменяется в зависимости от вида, пола, возраста и условий жизни животного. Поэтому приводимые ниже данные являются лишь ориентировочными.

Реакция дермы шкуры близка к нейтральной и колеблется в пределах величины $pH = 6,2-7,8$ в зависимости от предистории шкуры.

1. ВОДА

Понятие вода шкуры до некоторой степени условно, так как количество воды, определяемой в ней, в некоторой мере зависит от метода определения. Под водой шкуры принято понимать потерю в весе ее навески в процессе нагревания в сушильном шкафу при 105° до постоянного веса.

Содержание воды в парной шкуре значительно и колеблется в пределах в среднем 60—75%. М. А. Рейзманом [2] в Ленинград-

ской кожсырьевой лаборатории было исследовано содержание воды в парной шкуре различных животных. Полученные им данные приведены в табл. 1 (данные относятся к шкуре со сбритым волосом, для шкуры в целом они несколько меньше).

Таблица 1

Вид сырья	Влага в %	Вид сырья	Влага в %
Опоек-телка	73,3	Свиная шкура:	
Опоек-бычок	70,9	самки	64,2
Яловка калмыцкая	69,4	борова	56,9
Бычина	69,3	Шкура трески	67,6
Бугай калмыцкий	67,3	зубатки пестрой	72,4
		синей	78,6

Как видно из данных табл. 1, содержание влаги в шкуре колеблется в зависимости от возраста, пола и вида животного. Шкуры молодых животных содержат больше влаги, чем шкуры старых, шкуры самок больше, чем шкуры самцов. Содержание влаги (в %) изменяется по топографическим участкам. В табл. 2 приведены данные, полученные М. А. Рейзманом [2].

Таблица 2

Участки шкуры	Яловка	
	калмыцкая	украинская
В области:		
бедра	67,4	67,3
шеи	70,0	69,7
спины	67,7	67,2
боковой части живота	68,0	67,3
Вся шкура (средние данные)	69,4	68,8

Содержание влаги в шкуре колеблется также в зависимости от содержания в ней жира; с увеличением содержания жира уменьшается количество влаги.

Из слоев шкуры наиболее богата водой дерма. Меньше всего воды в роговом слое эпидермиса. Влажность подкожной клетчатки зависит главным образом от содержания жира.

Минеральные
шкура, определяются
ной составной частью
ристый натрий; крем
сульфаты, хлориды
лезо, алюминий и сер
В табл. 3 приведе
стей в шкурах разных

Минеральные составные
элементы

Зола
SiO₂
Fe₂O₃ + Al₂O₃
CaO
MgO
NaCl
Cl
SO₂
P₂O₅
MgO:CaO
P₂O₅:CaO

Как видно, со
шинства исследова
0,50%: содержание
с возрастом живот

3. ЖИР

Жиры шкуры
эфиром. Однако,
других веществ,
ческими раство
о жирах, но и с
другие изучены
Согласно им
вещества распо

2. МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Минеральные вещества, находящиеся в крови и лимфе шкуры, определяются как остаток от сжигания ее навески. Основной составной частью минеральных веществ шкуры является хлористый натрий; кроме того, они содержат фосфаты, карбонаты, сульфаты, хлориды калия, магния, кальция, натрия, а также железо, алюминий и серу.

В табл. 3 приведено содержание минеральных составных частей в шкурах разных животных (в % от парного веса дермы) [3].

Таблица 3

Минеральные составные элементы	Бычина	Яловка	Опоек	Бугай	Выросток	Козлина
Зола	0,4530	0,3630	0,4950	0,4920	—	0,85
SiO ₂	—	0,0037	0,0048	—	—	—
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,0107	0,019	0,0134	0,0124	0,0194	0,1695
CaO	0,0101	0,0038	0,0095	0,0124	0,0038	0,0057
MgO	0,0032	0,0036	0,0073	0,0039	0,034	0,0076
NaCl	0,4450	0,3530	0,4430	0,4825	0,4410	—
Cl	0,2730	0,2130	0,2690	0,2930	0,2670	—
SO ₃	0,0702	0,0614	0,0952	0,0689	0,0685	0,3144
P ₂ O ₅	0,0318	0,0262	0,0829	0,0334	0,0181	0,0287
MgO : CaO	1 : 3,20	1 : 0,14	1 : 0,11	1 : 0,37	1 : 0,18	—
P ₂ O ₅ : CaO	1 : 0,32	1 : 0,14	1 : 0,11	1 : 0,37	1 : 0,18	—

Как видно, содержание минеральных веществ в шкурах большинства исследованных животных колеблется в пределах 0,35—0,50 %; содержание кальция, согласно некоторым исследованиям [3], с возрастом животного увеличивается.

3. ЖИРЫ И ЖИРОПОДОБНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Жиры шкуры определяются как экстрагируемые петролевым эфиром. Однако, кроме жиров (триглицеридов), в ней имеется ряд других веществ, подвергающихся экстракции различными органическими растворителями. Поэтому следует говорить не только о жирах, но и о жироподобных веществах шкуры. Как те, так и другие изучены очень мало.

Согласно имеющимся исследованиям, жиры и жироподобные вещества расположены в роговом слое эпидермиса, в сальных же-

лезях, сосочковом и сетчатом слоях дермы (в жировых клетках и диффузно), а также в жировых клетках подкожной клетчатки. Содержание жиров и жироподобных веществ в шкурах различных животных неодинаково и достигает у некоторых видов, например у овцы, 30 %.

По химической природе жироподобные вещества шкуры различны. Жироподобные рогового слоя эпидермиса состоят из олеиновой кислоты и эфира олеиновой кислоты с холестерином [4]. В слизистом слое содержатся отдельные капельки жироподобных веществ, относящиеся к фосфатидам. Из жироподобных сосочкового слоя наибольшее значение имеют жироподобные салных желез; они состоят главным образом из восков, а именно из эфиров жирных кислот с цетилалкоголем $C_{16}H_{33}OH$, октодецилалкоголем $C_{18}H_{37}OH$, эйкозилалкоголем $C_{20}H_{41}OH$ и церилалкоголем $C_{26}H_{53}OH$, а также в малых количествах из холестерина и эфиров холестерина [5]. Более богаты холестерином жироподобные наружных слоев эпидермиса и волос.

Жиры и жироподобные сетчатого слоя дермы и подкожной клетчатки состоят почти исключительно из триглицеридов, т. е. относятся к жирам.

Все перечисленные выше жиры и жироподобные вещества шкуры растворяются в органических растворителях. Несмотря на это, все же не удается экстрагированием полностью удалить их из шкуры. Часть жиров и жироподобных веществ может быть выделена только после разрушения белковых веществ кипячением со щелочью, выделением жирных кислот кислотой и обработкой такого раствора растворителем. Повидимому, часть жиров и жироподобных веществ химически связана с белками (липопротеиды). Это подтверждается также тем, что если экстрагировать жиры и жироподобные шкуры ацетоном, абсолютным спиртом и эфиром, а затем продолжать экстракцию ацетоном и спиртом, содержащими различные количества уксусной кислоты, то с увеличением концентрации кислоты увеличится количество извлекаемых жироподобных веществ. При 10 %-ном содержании уксусной кислоты в растворе из дермы бычины выделялось в три раза больше жироподобных веществ, чем при отсутствии кислоты [3].

Для сетчатого слоя шкур рогатого скота (молодого быка) было определено содержание жироподобных веществ и жиров: в верхней части сетчатого слоя (считая на вес водного сетчатого слоя) — 1,94 %, в средней — 0,275 %, в нижней — 1,025 %. Продукт, полученный при этом исследовании, содержал 2 % фосфатидов, 24 % твердого жира и 74 % жидкого нейтрального жира.

В дерме, которая была выделена из шкур рогатого скота механическим путем, последовательными экстракциями ацетоном, абсолютным спиртом и эфиром, были получены следующие величины содержания жироподобных веществ [4]: в бычине — 0,76 %

(в расчете на сухой остаток)
шея — 0,45 %
Как показали исследования, жироподобные вещества содержатся в шкурах животных в различных количествах: в лопатке — 0,286 %, в брюхе — 0,426 %.

Белковые вещества шкуры играют большую роль в ее жизнедеятельности. Везде, где протекает обмен веществ, белковые вещества играют важную роль. Ф. Энгельс указывал на то, что обмен веществ в организме животных и человека происходит с непрерывным процессом, приводящим к жизни, что приводит к жизни.

Изучение химического состава шкуры является весьма важным делом. Обращая на это внимание, мы можем избежать многих ошибок при изучении другого известного предмета — неустойчивого и изменчивого.

Изучение белковых веществ шкуры является весьма важным делом.

В основе процесса обмена веществ лежат изменения в организме.

Изучение этих процессов является весьма важным делом. Управление ими и для получения результатов возможно обобщить.

Изучение химии и свойств белковых веществ шкуры является весьма важным делом.

К настоящему времени достигнуты весьма высокие успехи в изучении химии и свойств белковых веществ шкуры.

Основной этикой является изучение химии и свойств белковых веществ шкуры.

Большую роль в изучении химии и свойств белковых веществ шкуры играют русские ученые: И. А. Смирнов, И. А. Смирнов, И. А. Смирнов.

Работы советских ученых в области изучения химии и свойств белковых веществ шкуры являются весьма важными.

Фридрих Энгельс указывал на то, что обмен веществ в организме животных и человека происходит с непрерывным процессом, приводящим к жизни, что приводит к жизни.

Там же, стр. 826

(в расчете на парной вес дермы), в яловке — 0,13% и в опойке — 0,45%.

Как показали другие исследования [6], в дерме парной бычины содержалось жиров и жироподобных: в области спины — 0,29%, на лопатке — 0,269%, на боках — 0,212%, на бедре — 0,346% и на брюхе — 0,426%.

4. БЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Белковые вещества являются главной составной частью кожи. Везде, где протекают жизненные процессы, необходимо присутствие белковых веществ.

Ф. Энгельс указывал, что «... Жизнь — это способ существования белковых тел, существенным моментом которого является *постоянный обмен веществ с окружающей их внешней природой*, причем с прекращением этого обмена веществ прекращается и жизнь, что приводит к разложению белка.»¹

Изучение химии белков, их строения и свойств представляет собой чрезвычайно сложную проблему, поскольку белковые вещества являются весьма сложными высокомолекулярными веществами. Обращая на это внимание, Ф. Энгельс писал: «Условия существования белка бесконечно сложнее, чем условия существования всякого другого известного нам соединения углерода... Белок — самое неустойчивое из всех известных нам соединений углерода»².

Изучение белковых веществ чрезвычайно важно для понимания как жизненных, так и многих технологических процессов.

В основе процессов превращения кожи в готовую кожу лежат изменения белковых веществ. Поэтому для уяснения сущности этих процессов, усовершенствования их, сознательного управления ими и проведения процессов в направлении, необходимом для получения кож с нужными свойствами, совершенно невозможно обойтись без знания общей химии белков, а также химии и свойств белков кожи.

К настоящему времени в изучении органической химии, химии высокомолекулярных соединений и химии белков достигнуты большие успехи.

Основой этих успехов является теория химического строения, созданная великим русским ученым А. М. Бутлеровым.

Большую роль в изучении белковых веществ сыграли работы русских ученых: А. Я. Данилевского, Н. Д. Зелинского, В. С. Садикова, И. А. Смородинцева и ряда других, а особенно последние работы советских ученых лауреатов Сталинской премии Н. Д. Зе-

¹ Фридрих Энгельс, Диалектика природы, Государственное издательство политической литературы, 1950, стр. 244.

² Там же, стр. 243.

линского и Н. И. Гаврилова, С. С. Перова, а также Д. Л. Талмуда, М. С. Резниченко и др.

Белковый состав шкуры представляет собой многообразный и сложный комплекс. В шкуре находятся представители всех классов и групп белков животного происхождения. Однако до сих пор еще белковый состав шкур животных и свойства белков, входящих в шкуру, не изучены с достаточной полнотой. Советские исследователи-кожевники проводят большую работу по изучению их, особенно важнейшего белка шкуры — коллагена. Очень важные, интересные и нужные исследования проведены в Московском технологическом институте легкой промышленности имени Кагановича С. А. Павловым, Н. В. Черновым, С. И. Соколовым, Г. А. Арбузовым, И. С. Шестаковой и другими, в Центральном научно-исследовательском институте кожевенно-обувной промышленности — А. Н. Михайловым, А. Л. Зайдес и другими, в Научно-исследовательском институте меховой промышленности — В. А. Пчелиным с сотрудниками, в Киевском технологическом институте легкой промышленности — М. П. Котовым с сотрудниками и рядом других исследователей.

При выделении белков из шкуры пользуются обычно основными отличительными особенностями отдельных групп белков, главным образом связанными с переходом в раствор частиц белка, независимо от характера растворения (без разрушения или с разрушением или с изменением частицы белка). В этом направлении был проведен ряд исследований, на основе которых и данных собственных работ С. А. Павлов [7] предложил схему разделения белков шкуры, изображенную на стр. 83.

Вследствие ряда трудностей, возникающих при разделении белков шкуры, а также связанных с различной способностью их к набуханию и с особенностями микроструктуры шкуры, представленная схема не гарантирует большой точности в определении отдельных групп белков, но при настоящем уровне знаний о белках она все же является вполне удовлетворительной.

Для извлечения белковых веществ из шкуры применялись способы, близкие к указанным в схеме С. А. Павлова.

В одной из работ [7] при извлечении белковых веществ шкура (пола опойка) подвергалась трехкратной обработке 10%-ным раствором NaCl . Полученные вытяжки, содержавшие следы CH_3COOH , кипятили. В осадке после промывки, высушивания и взвешивания определяли количество альбуминов и глобулинов (в процентах).

Шкуру, освобожденную от альбуминов и глобулинов, экстрагировали полунасыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вытяжку подкисляли 0,2%-ным раствором HCl для осаждения белков, растворимых в известковой воде. Осадок принимался за мукоид.

Шкуру, освобожденную от альбуминов, глобулинов и мукоидов, подвергали действию трипсина. В фильтрате определяли количество эластина умножением общего количества азота на шесть.

1. Раствор
(экстрактные
вещества раство-
римые в водном рас-
творителе)

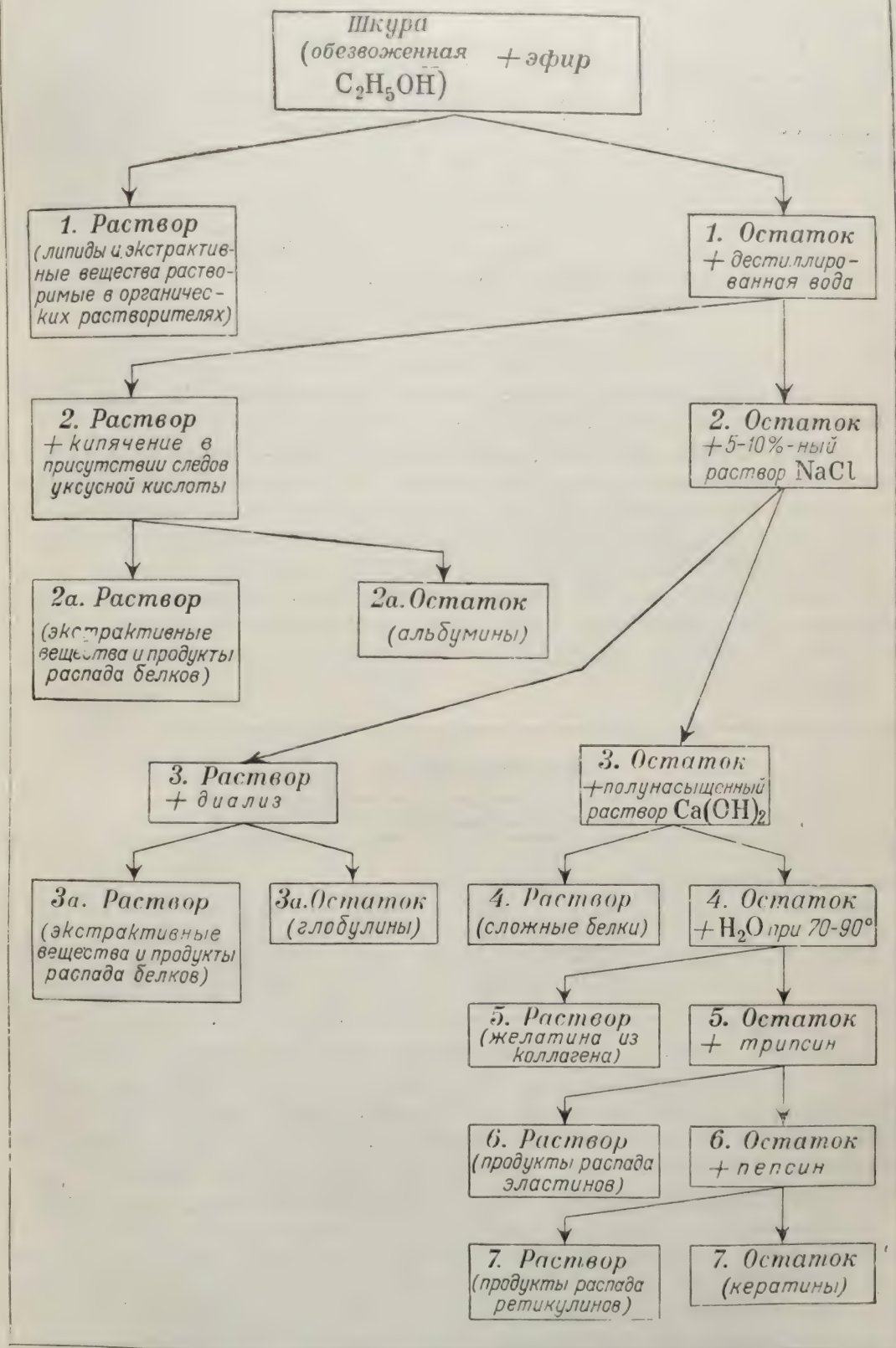
2. Раствор
+ извлечение в
процессе следов
укрепленной кислоты

2а. Раствор
(экстрактные
вещества и продукты
распада белков)

3. Раствор
+ анализ

3а. Раствор
(экстрактные
вещества и продукты
распада белков)

Схема разделения белков шкуры



Такой коэффициент был взят с целью учета азота фермента. Затем образцы были подвергнуты последующей обработке пепсином в 0,2%-ном растворе HCl . Содержание коллагена устанавливали посредством определения общего азота и умножения количества азота на 5,62. Оставшийся нерастворимым остаток принимали за кератин. Ниже приведены результаты опытов.

Белки	Содержание в % от общего количества
Альбумины и глобулины	5,8
Мукоид	1,7
Эластин	26,2
Коллаген	66,3

В другой работе [9] исследования проводились на дерме бычины, яловки и опойка. Образцы экстрагировали 5%-ным раствором NaCl , определяли альбумины и глобулины. Затем дерму обрабатывали полунасыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$, жидкость доводили до кислой реакции CH_3COOH . Выпавший при подкислении осадок принимали за мукоид. После обработки полунасыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дерму обрабатывали раствором трипсина и белки, разрушенные трипсином, принимали за эластин. Остаток после указанных выше обработок промывали, сушили и взвешивали и принимали за коллаген. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Белки	В % от парной дермы в			В % от общего количества белков в		
	бычине	яловке	опойке	бычине	яловке	опойке
Альбумины и глобулины	0,70	0,37	1,87	2,03	1,16	5,68
Мукоид	0,16	0,13	0,23	0,47	0,40	0,70
Эластин	0,34	0,10	0,02	0,99	0,31	0,06
Коллаген	33,20	32,16	30,80	96,51	98,13	93,56

Данные табл. 4, относящиеся к эластину, резко расходятся с приведенными выше. Этим объясняется заниженное содержание коллагена, полученное в первой работе. Повидимому, при обработке белков шкуры трипсином кроме эластина в раствор перешли продукты распада других белков, подвергавшихся предварительной обработке растворами NaCl и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Поэтому более достоверными следует считать данные, приведенные в табл. 4, учитывая, однако, что в остатке, принятом за коллаген, мог находиться также ретикулин. Кроме того, белки, растворимые в полунасыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и осаждаемые из него уксусной кислотой, неправильно названы мукоидами. Как известно, мукоиды не осаж-

даются из щелочных растворов кислотами. Поэтому белки, выделенные из щелочного раствора, правильнее называть муцинами. Затем в этих работах не учтены фосфопротеиды и липопротеиды. В других опытах [7] применялась последовательная обработка «шпальт-коллагена», т. е. среднего слоя дермы, водой, растворами NaOH и Ca(OH)₂ (в некоторых отдельных случаях щелочная обработка заменялась обработкой водным раствором NaCl). При этом не давалось определенных указаний на принадлежность белковых веществ, присутствующих в той или иной фракции, к каким-либо классам или группам существующих классификаций. Для более точного определения белковых веществ в отдельных фракциях по азоту специально устанавливали коэффициенты пересчета для каждой отдельной фракции, которые были использованы при подсчете результатов этих опытов. Результаты исследований приведены в табл. 5.

Таблица 5

Фракции	Количество азота		Количество белка	
	в 100 г среднего слоя дермы в г	в белках разных фракций в %	в разных фракциях в % от воздушно-сухого среднего слоя дермы	в пересчете на сухой средний слой дермы в %
Водная	0,304	10,6	2 869	3,27
Щелочная	0,492	12,3	3,994	4,54
Коллаген	14,209	17,6	80,737	92,19
Безводный белок	—	—	87,6	100,0
Вода	—	—	12,4	—

Количество «неколлагеновых» белков — вымываемых водой и щелочью, показанное в табл. 5, достигает 7,81% и превышает данные, приведенные в табл. 4, по которым подобные белковые вещества составляют для бычины 2,5%, для яловки — 1,56% и для опойки — 6,38%. Это расхождение объясняется С. А. Павловым [8] как результат присутствия в неколлагеновых белках большого количества продуктов распада белков и экстрактивных веществ. Кроме того, в этой работе (табл. 5) в коллаген включены эластин и ретикулин.

Белки шкуры, извлеченные последовательной обработкой водой, растворами NaCl, Ca(OH)₂ и раствором трипсина, были исследованы [7] на содержание в них азота. Данные этих опытов приведены ниже.

Белки	Содержание азота в %
Коллаген	17,92
Глобулин	15,45
Альбумин	15,04
Мукоид	10,65

Во всех рассмотренных исследованиях отсутствуют данные о содержании ретикулина, который, как указывалось выше, определялся как коллаген.

Ряд исследований [7; 8; 9] показывает присутствие этого белка в шкуре. В шкуре находятся фосфопротеиды; их ничтожно мало, поэтому количественное определение затруднительно. С. А. Павлов [7] установил присутствие фосфопротеидов в щелочной вытяжке из шкуры посредством определения фосфорной кислоты.

В шкуре также присутствуют липопротеиды, на что указывалось выше в разделе «Жиры и жироподобные вещества».

В литературе [5] встречается термин «протоплазмопротеины», введенный вместо ранее употреблявшегося «молодые кератины», под которым понимаются белки мальпигиева слоя и белки, заполняющие сумки волос. Под «протоплазмопротеинами», как указывает С. А. Павлов [7], следует понимать не белки, принадлежащие к какой-либо определенной группе белков, а смесь веществ белкового характера, находящихся в протоплазме. Эти вещества могут участвовать в образовании не одного определенного белкового вещества, а целого ряда белков, или являться продуктами их распада. Поэтому их следует называть белками протоплазмы, а не выделять в особую группу «протоплазмопротеинов».

При разделении белков шкуры их относят к различным фракциям в зависимости от свойств.

Кроме рассмотренных выше белков, в кожевенной литературе упоминаются белки лицевого слоя [3] и кориин [9]. Белки лицевого слоя выделяют в особую группу, основываясь на том, что при действии горячей воды на дерму лицо остается незатронутым в виде тонкой пленки. Отличительным признаком лица является также устойчивость к действию крепких растворов щелочей. Поскольку лицевой слой шкуры образован густой сеткой ретикулиновых волокон, нет надобности в выделении особой группы белков лицевого слоя. Наблюдаемая устойчивость лица дермы, видимо, определяется свойствами ретикулина.

Под кориином понимают особый белок, склеивающий фибриллы в волокна и пучки волокон. А. А. Завадский [10] считает, что межволоконное вещество также состоит из кориина. Однако ни одной реакции, отличной от реакции альбуминов, глобулинов, муцинов и мукоидов, для межволоконного вещества указать нельзя. Поэтому считать кориин индивидуальным белком нет оснований.

Н. В. Чернов и В. Е. Котина [11] разделили растворимые и нерастворимые белки шкуры, пользуясь схемой С. А. Павлова (см. выше), причем методика была уточнена применением реакции на триптофан; при помощи этой реакции контролировался момент смены жидкостей (вода, растворы NaCl и $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Кроме того, состав вытяжек исследовали, осаждавая азотистые вещества не только в кислой среде, но и при помощи гидроокиси меди и танина.

Было показано, что в волосах и коже шкуры в опытах со щелочью и щелочными растворами выделяется не только белок, но и азотистые вещества. Авторы пришли к выводу, что в коже и шкуре растворятся в воде и осаждаются в виде осадка, содержащего продукты распада белков. В последнее время в литературе (12, 13) описаны методы из шкуры (особенно натрия) и выделен фосфатом натрия «протоплазмен», содержащий белок. Этот тип кристаллов в СССР.

В кожевенной технологии шкуры иногда определяют титрованием осаждающихся при нагревании веществ, не осаждающихся при нагревании.

К первым относят белки, продукты, получаемые из кожи, с учетом азота на белок или с учетом азота, условно называемый лируемым.

Таким образом, в шкуре выделяют минеральные, сложные (мукоиды), фосфопротеиды, а также скарлеропротеины — кулины.

Альбумины находятся в веществе крови и лимфы, в кислой среде, из которых могут выделяться или солями, пр. элементарный азот — 15,8%. Состав — 6,25%. По данным, приведенным в литературе, состав — 14% и альбумин, вероятно, близок к количеству аминокислот.

Было проведено исследование парного выростка со сбритым волосом в целой шкуре и отдельно только сетчатого слоя дермы. В опытах со шкурой были выделены водо-, соле- и щелочерастворимые азотистые вещества. Из сетчатого слоя дермы удалось выделить только водо- и солерастворимые; щелочерастворимых белков выделить не удалось.

Авторы пришли к заключению, что муцины и мукоиды могут растворяться в воде и солевых растворах, а щелочные вытяжки содержать продукты распада кератина. Количественных соотношений отдельных групп белков получено не было.

В последнее время В. Н. Орехович [12] и А. А. Тустановский [12; 13] обработкой цитратным буфером ($pH = 4,0$) выделили из шкур (освобожденных от альбуминов и глобулинов экстрагированием фосфатом натрия) кристаллический белок, названный ими «проколлагеном», содержащий 49% углерода, 16% азота и 7,5% водорода. Этот тип кристаллических белков впервые выделен в СССР.

В кожевенной технологии при контроле процессов производства иногда определяют так называемые коагулируемые белки, осаждающиеся при нагревании в присутствии кислоты, и некоагулируемые, не осаждающиеся в этих условиях.

К первым относят белки неколлагенового типа, ко вторым — продукты, получаемые из коллагенов. В связи с трудностью пересчетов азота на белок количества этих белков выражают количеством азота, условно называя: азот коагулируемый и азот некоагулируемый.

Таким образом, в шкуре находятся: простые белки — альбумины и глобулины, сложные белки — глюкотеиды (муцины и мукоиды), фосфотеиды, липотеиды и хроматеиды, а также склеротеиды — коллагены, кератины, эластины и ретикулины.

ПРОСТЫЕ БЕЛКИ

Альбумины находятся в мальпигиевом слое, межволоконном веществе, крови и лимфе шкуры. Они растворяются в воде, разбавленных солевых растворах и разбавленных растворах щелочей и кислот, из которых могут быть осаждены концентрированными кислотами или солями; при нагревании, лучше в присутствии следов кислоты, альбумины коагулируют (осаждаются).

Элементарный состав альбуминов: углерод — 53,08%, водород — 6,96%, азот — 15,93%, кислород — 22,99%, сера — 1,9% [8].

Состав аминокислот, образующих альбумины шкуры, не изучен. По данным, приведенным в табл. 6, альбумин крови быка [14] и альбумин сыворотки лошади [8] по аминокислотному составу, вероятно, ближе всего подходят к альбуминам шкуры. Количество аминокислот в табл. 6 показано в процентах.

Таблица 6

Аминокислоты	Альбумин		Аминокислоты	Альбумин	
	крови быка	сыворотки лошади		крови быка	сыворотки лошади
Гликоколь	1,95	0,0	Глютаминовая кислота	16,95	7,7
Аланин	—	2,7	Фенилаланин	6,2	3,1
Серин	—	0,6	Тирозин	5,53	3,5
Цистин	5,41	2,5	Аргинин	6,2	3,5
Цистеин	1,10	—	Лизин	12,42	4,7
Метионин	0,81	—	Гистидин	3,83	1,0
Н-валин	—	Присутствует	Пролин	5,6	1,0
Валин	6,5	20,0	Триптофан	0,58	1,5
Лейцин	13,7	—	Серин	4,50	—
Изолейцин	2,9	—	Треонин	6,46	—
Аспарагиновая кислота	10,25	3,1			

Характерной особенностью альбуминов является довольно высокое содержание серы. Молекулярный вес альбумина сыворотки лошади, определенный разными методами, колеблется в пределах 68 000—82 800 [14]. Альбумины легко подвергаются гниению. Благодаря хорошей растворимости в воде они почти полностью удаляются из шкуры при отмоке.

Глобулины содержатся в тех же образованиях шкуры, в которых находятся альбумины. Глобулины нерастворимы в воде, растворяются в растворах нейтральных солей (8—18% NaCl), слабых растворах кислот и щелочей; высаливаются легче альбуминов; уже одно насыщение раствора хлористым натрием, сернокислым магнием или сернокислым натрием часто вызывает их выделение из раствора. Наиболее характерной особенностью глобулинов является осаждение при полунасыщении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При удалении диализом из раствора глобулинов соли они выпадают в осадок. Глобулины обнаруживают слабый кислотный характер, изменяя окраску лакмуса; из слабощелочных растворов осаждаются углекислотой. При нагревании глобулины осаждаются лучше, чем альбумины. Состав глобулинов шкуры не изучен. Элементарный состав глобулина сыворотки лошади следующий: углерод — 52,71%, водород — 7,01%, азот — 15,85%, кислород и другие элементы — 23,32%, сера — 1,11%. Аминокислотный состав глобулина сыворотки лошади приведен в табл. 7.

Молекулярный вес глобулина сыворотки лошади, определенный разными методами, колеблется в пределах 150 000—174 000 [14].

Альбумины и глобулины почти всегда находятся вместе. При консервировании шкур NaCl, особенно при тузлуковании, альбу-

Аминокислоты

Гликоколь

Аланин

Цистин

Н-валин

Валин

Лейцин

Аспарагиновая к

мины и глобулины
дают из раствора в
При экстрагирова
10%-ным раствором
данные для опойка
ке — 4,14%.

Муцины и муко
сятся к классу сло
рых входит небел
чаще всего глюкоза
В шкуре муци
в межволоконном
я обуславливают е
Муцины и муко
границу между му
чают их по осажд
щелочных раство
падают. Муцины
укусной. В воде
растворах нейтрал
натрия и сернокис
те; при нагревани
ривают; содержат
Вследствие г
цинов и мукоидо
рода. Элементарн
углерод — 47,47%
31,07%, сера — 2
набухании антаг
ложками [8]. Это

Таблица 7

Аминокислоты	Количество в %	Аминокислоты	Количество в %
Гликоколь	3,6	Глютаминовая кислота	8,5
Аланин	2,5	Фенилаланин	3,8
Цистин	1,5	Аргинин	4,5
Н-валин	} Присутствует	Тирозин	6,0
Валин		Лизин	8,15
Лейцин	20,0	Гистидин	2,5
Аспарагиновая кислота	2,5	Пролин	2,8
		Триптофан	4,5

мины и глобулины извлекаются из шкуры и даже частично выпадают из раствора в осадок.

При экстрагировании альбуминов и глобулинов из шкуры 10%-ным раствором NaCl при 37° были получены [3] следующие данные для опойки: в плече — 5,16%, в полах — 4,70% и в огузке — 4,14%.

СЛОЖНЫЕ БЕЛКИ

Муцины и мукоиды (гликопротеиды). Муцины и мукоиды относятся к классу сложных белков — гликопротеидов, в состав которых входит небелковая — «простетическая» углеводная группа, чаще всего глюкозамин или галактоза.

В шкуре муцины и мукоиды находятся главным образом в межволоконном веществе. Гликопротеиды входят в состав слизи и обуславливают ее особые свойства.

Муцины и мукоиды растворимы в слабых щелочах. Резкую границу между муцинами и мукоидами провести трудно. Различают их по осаждаемости. Муцины выпадают в осадок из слабощелочных растворов при добавлении кислоты, мукоиды — не выпадают. Муцины растворяются в избытке кислот, за исключением уксусной. В воде они набухают, отчасти растворяются в слабых растворах нейтральных солей; в насыщенных растворах хлористого натрия и сернокислого натрия нерастворимы; растворяются в спирте; при нагревании не свертываются; трипсин и пепсин их переваривают; содержат 1,5—1,8% легко отщепляемой серы.

Вследствие присутствия углеводов элементарный состав муцинов и мукоидов характеризуется большим содержанием кислорода. Элементарный состав мукоида из сухожилия [3] следующий: углерод — 47,47%, водород — 6,68%, азот — 12,58%, кислород — 31,07%, сера — 2,2%.

Большое значение для кожевников имеет наблюдающийся при набухании антагонизм между межволоконным веществом и волокнами [8]. Это видно из табл. 8.

Таблица 8

Среда, в которой происходит набухание	Степень набухания	
	межволоконного вещества	волокон
Чистая вода	Сильное	Очень слабое
Растворы соли увеличивающейся концентрации	Уменьшающееся	Увеличенное
Растворы кислот	Слабое	Сильное
„ щелочей	Сильное	Более слабое

Муцины и мукоиды в значительной мере удаляются из шкуры в операции золеня.

Фосфопротеиды делятся на нуклеоальбумины и нуклеопротеиды; те и другие характеризуются присутствием фосфора. В шкуре находятся нуклеопротеиды. Они входят в состав клеточных ядер и фибробластов и являются одной из сложнейших составных частей тканей. Отличительной особенностью нуклеопротеидов является содержание в их составе пуриновых и пиримидиновых оснований, которых нуклеоальбумины не содержат. Нуклеопротеиды отличаются друг от друга не только по природе белка, который входит в их молекулу, но и по составу небелковой группы, т. е. нуклеиновой кислоты. Разные нуклеиновые кислоты могут содержать различное количество частиц фосфорной кислоты, пентозу или гексозу, пуриновые и пиримидиновые основания различного строения и в разном количестве. Нуклеопротеиды имеют ясно выраженный характер слабой кислоты. Они нерастворимы в воде, хорошо растворяются в слабых щелочных растворах, из которых легко осаждаются кислотами.

Липопротеиды — белки, органически связанные с небелковой группой, представляющей собой липиды. Липопротеиды находятся во всей толще шкуры, особенно в подкожной клетчатке; растворимы в щелочах. Эти белки очень мало изучены.

Хроматопротеиды характеризуются присутствием небелковых групп, содержащих железо (гемоглобин), медь (гемоцианин), марганец и т. п. При разрушении распадаются на белок, глобин и небелковую группу, содержащую красящее вещество — гематин; растворимы в воде, растворах солей и слабых щелочах.

Хроматопротеиды входят в состав красных кровяных шариков в виде гемоглобина, в шкуре находятся в крови.

СКЛЕРОПРОТЕИНЫ

К классу склеропротеинов относятся белки шкуры: коллаген — важнейший ее белок, а также кератин, эластин и ретикулин.

Коллагены

В отличие от большинства белков, коллагены встречаются только в животном мире, образуя основную составную часть белой волокнистой соединительной ткани, основное вещество хрящей и костей.

Коллагены следует различать в зависимости от источника происхождения (вида соединительной ткани, вида животного), поскольку в связи с этим меняются их состав и свойства, и они имеют различные наименования. Так, например, белок, сходный с коллагеном, входящий в состав костей, называют оссеином, белок плавников акулы — эластоидином, рыбьего пузыря — ихтиоколом и т. д.

Основной отличительной чертой указанных типов коллагенов является их отношение к горячей воде, что очень часто зависит от местонахождения этих белков и возраста кожи. В. С. Садиков [15] на этом основании подразделяет коллагены на следующие типы: волокнистый, находящийся в дерме кожи, и сухожилиях; гиалиновый, встречающийся в костной ткани (оссеин); хондриновый, входящий в состав хрящей и заключающий в себе пентозу, который сравнительно легко переходит в хрящевой клей; ихтулиновый, входящий в состав рыбьего пузыря (ихтиокол), уже при 40° дающий клей.

Кроме того, коллагены различаются, хотя и незначительно, по данным элементарного состава и продуктам гидролитического распада; значительно различаются коллагены в зависимости от морфологического строения.

В связи с указанными различиями С. А. Павловым [8; 16] было предложено применять термин коллаген не в единственном числе, а во множественном — коллагены, что применимо к коллагенам шкур различных животных, также в некоторой мере отличающихся друг от друга.

Коллагены, выделенные из шкур разных животных, имеют различный элементарный состав [8], приведенный в табл. 9.

Таблица 9

Дерма кожи	Элементарный состав в %				
	C	H	N	O+S	$\frac{C}{N}$
Быка, коровы, лошади, свиньи, верблюда и носорога	50,2	6,4	17,8	25,6	2,82
Козы, олени и серны	50,3	6,4	17,4	25,9	2,89
Овцы и собаки	50,2	6,5	17,0	26,3	2,96
Кошки	51,1	6,5	17,1	25,3	2,99

Свойства коллагена шкуры изменяются в зависимости от возраста животного; с этим кожевникам приходится считаться при проведении процессов превращения шкуры в кожу, получения желатины и др. Примером этого может служить более легкое желатинирование опойка по сравнению с бычиной.

Коллагены не могут быть переведены в раствор, а затем выделены из него с воспроизведением их прежней структуры [8; 16]. Поэтому они с большим трудом поддаются непосредственному изучению.

Строение коллагенов. Знание элементарного состава коллагенов, однако, еще ничего не говорит об их строении.

Огромную роль в изучении строения коллагенов играет изучение их аминокислотного состава; это важно, так как аминокислотный состав дает представление: о строении молекулярных цепей коллагенов — их основных структурных единиц и об активных группах боковых цепей, участвующих в образовании межмолекулярных связей, в значительной мере определяющих свойства коллагенов и их изменения под действием различных реагентов.

Определение аминокислотного состава белков представляет собой трудную, кропотливую работу и сопровождается часто значительными ошибками исследования, зависящими от метода определения, способа получения белка. Поэтому данные, приводящиеся в литературе, часто имеют расхождения. Аминокислотный состав коллагенов непосредственно исследовался немного; чаще проводились исследования желатины. Все аминокислоты, входящие в состав коллагенов, так же как и в состав других белков, относятся к α -аминокислотам.

В табл. 10 приведены данные об аминокислотном составе коллагенов и желатины (в % от безводного и беззольного белка), заимствованные из различных литературных источников, ссылки на которые приведены в головке таблицы цифрами в скобках.

Большинство аминокислот, содержащихся в коллагенах (в %), относится к моноаминомонокарбоновым кислотам, из которых значительная часть принадлежит гликоколю. Особую, большую группу составляют пролин и оксипролин, видимо придающие коллагену ряд характерных особенностей, на чем мы остановимся ниже.

Большой интерес представляют моноаминодикарбоновые кислоты (аспарагиновая и глутаминовая), диаминомонокарбоновые кислоты (аргинин, лизин), а также гистидин и оксиаминокислоты, способные образовывать разные связи между цепями коллагена.

Раньше считали, что диаминомонокарбоновых кислот в коллагенах больше, чем моноаминодикарбоновых; однако по последним данным [17] оказалось, что аспарагиновой и глутаминовой кислот больше, чем аргинина и лизина. Благодаря наличию дикарбоновых, диамино- и оксиаминокислот в боковых цепях коллагена находятся активные группы: карбоксильные, амино- и оксигруппы.

С. И. Соколов в работе, проведенной в МТИЛП, показал, что

Аминокислота	В %
Гликоколь	20,2
Аланин	9,6
Валин	—
Лейцин	15,10
Изолейцин	14,00
Пролин	—
Оксипролин	—
Аспарагиновая кислота	6,30
Глутаминовая кислота	11,30
Аргинин	8,80
Лизин	4,50
Оксимизин	—
Гистидин	0,80
Серин	—
Треонин	—
Фенилаланин	1,40
Метионин	4,20
Цистин	0,80
Аммиак	—

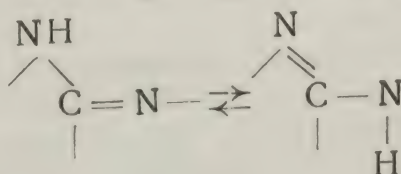
при распределении
1) без боковых групп
ными группами, эти
каждая группа соде
ков с кислотной бо
новой. Преимущес
лагенах, как и в др
при помощи котор
ностей (главные ц
с работами Н. Д.
быть амидинная с

Коллагены, к
жулярным соеди
высокомолекуляр

Таблица 10

Аминокислоты	Коллаген			Желатина				
	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]	[17]	[22]	[18]
Гликоколь	26,2	26,0	24,7; 27,2	25,5	26,5	25,5	27,0	26,0
Аланин	9,5	9,10	—	8,70	8,70	8,70	—	9,30
Валин	—	4,00	—	—	—	—	2,46	2,50
Лейцин	—	5,6	—	8,5	7,10	—	3,50	5,30
Изолейцин	—	—	—	—	—	—	1,71	—
Пролин	15,10	—	18,90	17,50	9,50	19,70	17,50	—
Оксипролин	14,00	—	10,80	14,50	14,10	14,40	14,65	14,70
Аспарагиновая кислота	6,30	—	3,50	3,40	3,40	6,70	—	—
Глутаминовая кислота	11,30	—	5,70	5,80	5,80	11,50	—	—
Аргинин	8,80	—	8,20	8,68	8,20	8,00	8,90	—
Лизин	4,50	4,10	4,7—5,0	5,92	5,90	4,10	—	4,50
Оксилизин	—	1,30	—	—	—	—	—	1,30
Гистидин	0,80	0,80	0,5—0,6	2,94	0,90	0,79	—	0,70
Серин	—	3,90	—	3,30	0,40	—	2,70	3,10
Треонин	—	2,30	—	1,40	—	—	1,40	2,20
Тирозин	1,40	—	1,00	—	—	0,44	—	—
Фенилаланин	4,20	3,50	—	2,60	—	—	—	2,50
Метионин	0,80	—	—	1,00	—	0,61	—	1,70
Цистин	—	—	—	0,17	—	—	—	—
Аммиак	—	—	—	0,40	—	—	—	—

при распределении аминокислотных остатков на три группы: 1) без боковых групп, 2) с неполярными группами и 3) с полярными группами, эти остатки оказались равночисленными, т. е. каждая группа содержала $\frac{1}{3}$ остатков; при этом количество остатков с кислотной боковой цепью было несколько больше, чем с основной. Преимущественной связью между аминокислотами в коллагенах, как и в других белках, является пептидная $-\text{CO}-\text{NH}-$, при помощи которой аминокислоты образуют цепи главных валентностей (главные цепи коллагенов). Кроме того, в соответствии с работами Н. Д. Зелинского и Н. И. Гаврилова [23; 24] может быть амидинная связь, существующая в двух таутомерных формах:



Коллагены, как и все другие белки, относятся к высокомолекулярным соединениям. Вследствие большого размера молекул высокомолекулярных веществ их часто называют макромолекулами.

кулами. Огромное количество атомов, входящих в состав каждой отдельной молекулы, распределяется чаще всего в виде длинных цепей, образуя линейную, или цепную, молекулу. Общий принцип построения большинства высокомолекулярных веществ — многократное повторение в их молекуле определенного звена. Коллагены относятся к волокнистым (фибриллярным) белкам, т. е. к таким, которые имеют линейную вытянутую макромолекулу.

Основной особенностью высокомолекулярных соединений является их большой молекулярный вес, который связан непосредственно с величиной молекулы и, в первую очередь, с ее длиной. Характерным является неопределенно большая длина молекулы при сравнительно малой толщине. Раньше строение высокомолекулярных соединений объясняли при помощи представлений, допускавших существование небольших молекул, которые связаны дополнительными валентностями в «мицеллы». Для коллагена такие представления были высказаны Э. Стиасни [5]. Теперь «мицеллярная теория» устарела и не может приниматься для высокомолекулярных соединений, в том числе и для белков. В настоящее время общепризнанным является следующее представление: высокомолекулярные соединения имеют большие молекулы с многократно повторяющимися звеньями; при этом длина молекул может быть различна и различаться на целое число звеньев.

С длиной молекулы, которая определяет механические свойства данного высокомолекулярного соединения (прочность на разрыв, эластичность и т. п.), а у белков их биологические особенности (глобулярные и фибриллярные белки), непосредственно связан молекулярный вес. Молекулярный вес оказывает влияние на образование волокон и их свойства.

Однако до сих пор нет достаточной четкости в вопросе, что такое молекулярный вес высокомолекулярного соединения и как его определять.

Молекулярный вес коллагенов неизвестен. Как указывает С. И. Соколов, в приложении к коллагену понятие молекула в обычном смысле не применимо, так как «молекула понимается как самостоятельная кинетическая единица». Поэтому условно за основную молекулярную единицу принимают цепь главных валентностей. Цепь главных валентностей (главная цепь) в коллагенах образована остатками аминокислот, которые, согласно последним работам лауреатов Сталинской премии Н. Д. Зелинского и Н. И. Гаврилова [23; 24] по строению белков, включают в себя пептидные цепочки и дигидропирезины, соединенные между собой амидинной связью.

В конце прошлого века были высказаны представления о строении белков, развитые затем и подтвержденные работами Э. Фишера. Согласно его теории, белки состоят из длинных пептидных

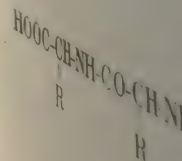
цепей, образованных из пептидной связи.

Однако исследования С. С. Самойлова показали, что структура На основании выдвинутой гипотезы Ковб [8], которая породила и вызвала большие споры в науке и господства теор

Основными возражениями против строения белков были следующие: 1) определение циклически подвергнутого разрушению между собой пептидов или с пептидами; 3) не зингов.

Эти возражения были опровергнуты Н. И. Гаврилова с сотрудниками. Циклические структуры в белке — амидинная связь и доказана ферментативная пепсинная и кишечного со

Н. Д. Зелинским и его сотрудниками была предложена модель основного белка. Они считают, что пептидных цепей, связанных пирезинами (схема 1).



Макромолекула образована двумя путями [23; 24]. Один путь — м дигидропирезинов и п большими пептидан

цепей, образованных из аминокислотных остатков, соединенных пептидной связью.

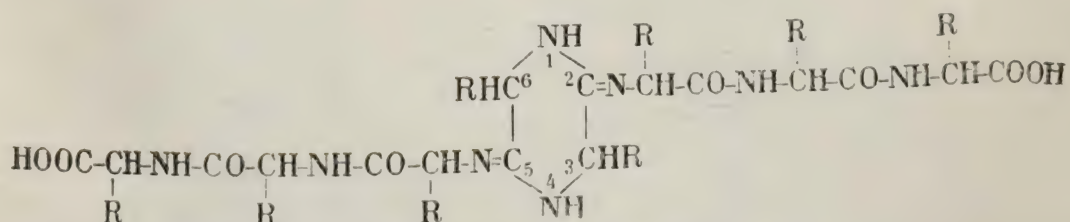
Однако исследование гидролизатов белков, проведенное С. С. Салазкиным [24], В. С. Садиковым и Н. Д. Зелинским [23; 24], показали присутствие в них циклических дикетопиперазиновых структур. На основании этого В. С. Садиков и Н. Д. Зелинский выдвинули гипотезу циклической структуры белков [8], которая породила ряд экспериментальных работ и теорий и вызвала большие споры вследствие консерватизма зарубежной науки и господства теории Э. Фишера.

Основными возражениями против дикетопиперазиновой теории строения белков были следующие: 1) нет количественного метода определения циклических структур в молекуле естественного, не подвергнутого деструкции белка; 2) неясно, какой связью соединены между собой циклические структуры с аминокислотами или с пептидами; 3) не доказана ферментируемость дикетопиперазинов.

Эти возражения были устранены работами Н. Д. Зелинского и Н. И. Гаврилова с сотрудниками [23]. Был найден метод определения циклических структур в белке; показана новая форма связи в белке — амидинная; осуществлен синтез соединений с амидинной связью и доказана ферментируемость их ферментными системами пепсина и кишечного сока.

Н. Д. Зелинским и Н. И. Гавриловым [23; 24] дана структурная модель основного звена (микромолекулы) молекулярной цепи белка. Они считают, что микромолекула белка построена из коротких пептидных цепей, связанных амидинной связью с дигидропиперазинами (схема 1).

Схема 1



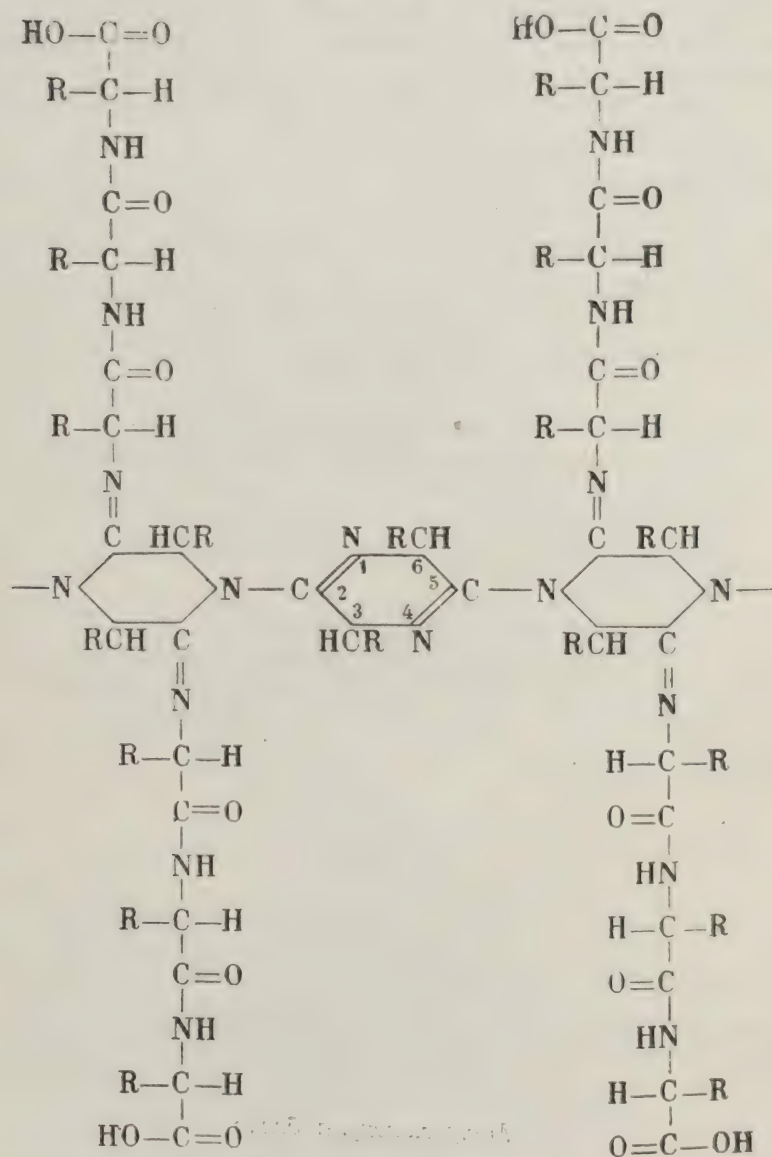
Микромолекула белка

Микромолекула белка может усложняться в макромолекулу двумя путями [23; 24].

Один путь — микромолекула белка строится из цепочки дигидропиперазинов и пиперазинов, причем последние обрамлены небольшими пептидными (трипептидными) цепочками (схема 2).

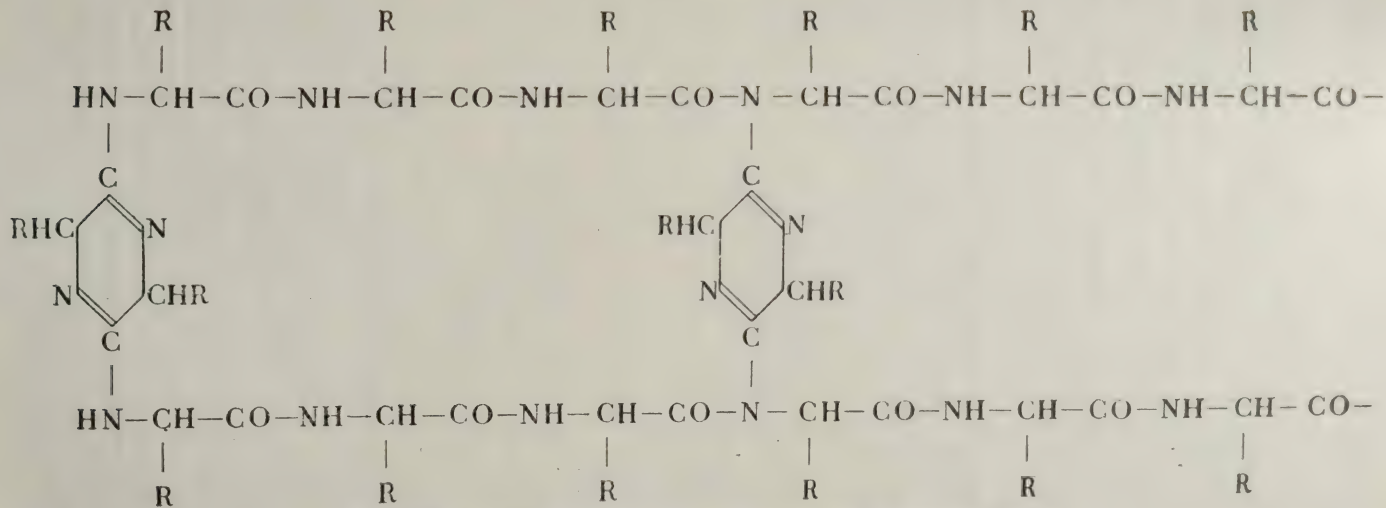
Другой путь — макромолекула белка представляет пептидные цепи, состоящие из звеньев трипептидов, связанных дигидропиразинными циклами (схема 3).

Схема 2



Дигидропиразиновопептидная структура макромолекулы белка

Каким путем идет образование макромолекулы коллагена, данных нет. Исходя из ряда его свойств, вероятнее предположить второй путь.



Полипептидно-дигидропиразиновая структура макромолекулы белка

Число аминокислотных остатков можно подсчитать для участка структуры с условным молекулярным весом. А. Н. Михайлов [25] произвел расчет числа аминокислотных остатков в участке структуры коллагена с условным молекулярным весом 100 000 (табл. 11). При количестве общего азота в коллагене, равном 18%, на долю азота в выделенном участке падает 18 000 единиц атомного веса. Число атомов азота будет равно $\frac{18\,000}{14} = 1286$. На долю гликоколя падает 27% всего азота, т. е. в том же участке структуры содержится $\frac{18\,000 \cdot 27}{100 \cdot 14} = 347$ и т. д.

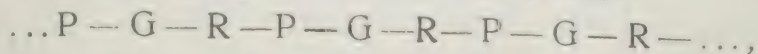
Таблица 11

Аминокислоты	Число остатков	Число остатков в % от их общего числа
Гликоколь	347	33,6
Аланин	102	9,6
Валин	28	2,6
Лейцин	43	4,0
Пролин	152	14,2
Оксипролин	82	7,7
Аспарагиновая кислота	45	4,2
Глутаминовая	79	7,4
Аргинин	58	5,4
Лизин	28	2,6
Оксилизин	8	0,8
Гистидин	5	0,5
Серин	37	3,5
Треонин	19	1,8
Тирозин	7	0,7
Фенилаланин	24	2,4
Общее число остатков . . .	1064	—
Аммиак NH_3	Число молекул 36	—

$$\text{Средний вес одного остатка: } \frac{100\,000 - (17 \cdot 36)}{1064} = 93,3$$

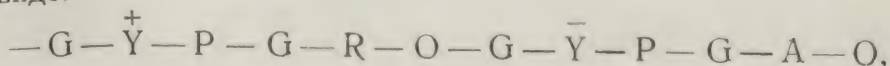
Большинство исследователей принимало принцип правильного чередования аминокислот в главных цепях коллагенов. Однако схемы молекулярной цепочки коллагена, предложенные разными авторами, неодинаковы. По М. Бергману [8], частота гликоколя равна 3, пролина — 6 и оксипролина 9. По Эстбери [8], одна треть остатков принадлежит гликоколю, еще одна треть (за исключением одного остатка из 18) пролину и оксипролину.

Эстбери [8] представляет последовательность распределения аминокислот в молекулярной цепи в таком виде:



где P, за исключением одного остатка из 18 — пролин или оксипролин, G — глицин и R — любой из остальных остатков. Таким образом здесь — P — G — R является как бы звеном.

С. И. Соколов уточняет эту схему и предлагает ее в следующем виде:



где G — остаток гликоколя, Y — остаток с полярной группой, R — остаток с неполярной группой, P — пролин, O — остаток оксипролина или любой другой оксикислоты, A — остаток аланина.

Серьезным возражением против приведенных схем является то, что при распаде белков, и в частности коллагенов, на определенных стадиях выделяются только определенные аминокислоты. Это было ранее показано для казеина и эдестина [8], а затем позднее С. А. Павловым и И. С. Шестаковой [26] для коллагенов. Кроме того, Эстбери и С. И. Соколов исходили из полипептидной теории строения белков, которая в свете работ Н. Д. Зелинского и Н. И. Гаврилова должна быть подвергнута тщательной ревизии.

Вероятно, порядок сочетания аминокислот в основном звене макромолекулы коллагенов иной, по сравнению с указанным упомянутыми выше исследователями. В последнее время появились работы, по данным которых правильность чередования аминокислотных остатков в растворимых белках не подтверждается.

Большое значение при изучении строения белков, в частности коллагенов, имеет также вопрос конфигурации их главных цепей. Изучение конфигурации главных цепей коллагенов не может считаться законченным. Данные, полученные с помощью рентгеновского структурного анализа, показали, что длина остатка

—CO—CH—NH— равная в кератине 3,5 Å, в коллагене колеблется в пределах 2,8—2,9 Å. Это показало неприменимость представлений о конфигурации цепей коллагена, соответствующей конфигурации всех полностью вытянутых волокнистых белков.

Для изучения тонкой структуры и свойств коллагена, а также изменений, которые происходят в нем в технологических процессах кожевенного производства, чрезвычайно важен вопрос взаимодействия между главными молекулярными цепями коллагена.

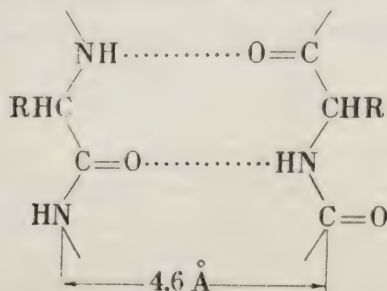
Это взаимодействие может осуществляться непосредственно между главными цепями и между боковыми группами отдельных остатков аминокислот.

С. И. Соколов [27] указывает, что для взаимодействия между главными цепями имеются возможности различного характера, начиная от сил Ван-дер-Ваальса (дипольный индукционный и диспер-

сионный эффект) и кончая ковалентными связями. Силами Ван-дер-Ваальса связаны участки структуры с неполярными группами.

К важным связям относится водородная; связь такого характера наблюдается в коллагене между группами $C=O$ и $=NH$ пептидных связей соседних цепей (схема 4).

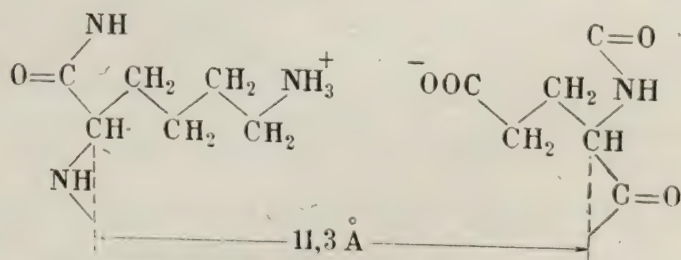
Схема 4



Энергия водородной связи невелика — 4—8 ккал/моль [25]. По этой причине водородная связь легко разрушается при повышении температуры, например при нагреве коллагена, набухшего в воде. В щелочной среде разрыв водородной связи облегчается [25].

Между боковыми цепями наблюдаются электровалентные связи, возникающие между отрицательно ионизированными карбоксильными группами дикарбоновых кислот и электроположительными аминогруппами диаминокислот (схема 5):

Схема 5



Эти связи в сильной степени зависят от величины pH и диэлектрической постоянной среды. При больших концентрациях H^+ и OH^- исчезают заряженные центры и электровалентная связь. Сила взаимодействия между зарядами обратно пропорциональна диэлектрической постоянной, поэтому в водной среде взаимодействие между ионами сильно ослабляется.

В отсутствие воды электровалентная связь обладает энергией более 100 ккал/моль.

Рентгенографические исследования коллагенов С. И. Соколовым [27] показали, что трехмерная решетка коллагена имеет три основных размера периода идентичности: 8,4 Å; 11,3 Å и 4,6 Å.

Размер 8,4 Å соответствует расстоянию между главными цепями, вдоль которых расположены кислотные остатки, участвующие в электровалентных связях.

Размер 11,3 Å соответствует расстоянию между цепями, направленными в противоположные стороны (схема 5); эти цепи участвуют в водородных связях.

Размер 4,6 Å соответствует расстоянию между соседними пептидными группами. На рентгенограммах коллагена видны полосы с периодичностью (около 640 Å).

Кроме электровалентных связей, образующихся между карбоксильными группами и аминными группами, в коллагене существуют также ковалентные связи, образующиеся между аминокислотами. С. А. Павлов [8] показал, что в коллагене существуют следующие типы связей с ковалентными группами:

1) типа пролина и гидроксипролина, придающими жесткость и упругость соединительной ткани.

С. А. Павлов [8] показал, что в коллагене существуют следующие типы связей с ковалентными группами:

1) типа пролина и гидроксипролина, придающими жесткость и упругость соединительной ткани.

2) сложное взаимодействие между оксидными группами и кислотными группами.

3) имидные связи, образующиеся между аминокислотами.

4) амидные связи, образующиеся между аминокислотами.

5) типа уксусной кислоты, образующиеся между аминокислотами.

6) дисульфидные связи, образующиеся между аминокислотами.

Размер 8,4 Å соответствует периоду идентичности в главных цепях, вдоль главной оси волокон; в этом направлении аминокислотные остатки соединены пептидными связями, которые являются ковалентными.

Размер 11,3 Å соответствует расстоянию между главными цепями в направлении расположения боковых цепей перпендикулярно оси волокон (схема 5); здесь имеются главным образом электровалентные связи; при набухании в воде расстояние увеличивается до 14,3 Å.

Размер 4,6 Å соответствует расстоянию между цепями в направлении водородных связей (схема 4) перпендикулярно оси волокон. На рентгенограммах были обнаружены большие периоды идентичности (около 640 Å), но природа их пока неясна [28].

Кроме электровалентных связей между главными цепями коллагена в направлении боковых цепей могут возникать ковалентные связи, образованные ω -карбоксылльной группой моноаминодикарбоновых кислот и ω -аминогруппой диаминомонокарбоновых кислот. Ряд свойств коллагена, обнаруженных в исследованиях С. И. Соколова [27], С. А. Павлова [7; 8] и других [8], свидетельствует о присутствии в его структуре некоторого, может быть ограниченного количества ковалентных связей (CO—NH—) между цепями коллагена, придающими ему характерные особенности.

Возможность образования ковалентных связей между цепями согласуется также со схемой строения белков, предложенной М. С. Резниченко [29] при условии отождествления «ассоциативных» связей с ковалентными.

С. А. Павлов [8] допускает возможность существования еще следующих типов связей между боковыми цепями белка:

1) типа простых эфиров — C—O—C— между оксиаминокислотами;

2) сложноэфирные — $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ —O—C— между OH-группами оксиаминокислот и COOH-группами моноаминодикарбоновых кислот;

3) имидные типа —CH₂—NH—CH₂—;

4) амидопептидные $>\text{CH—CO—NH—CO—}\overset{\diagup}{\text{CH}}$;

5) типа уреидных $>\text{CH—NH—CO—NH—}\overset{\diagup}{\text{CH}}$;

6) дисульфидные —S—S— при наличии в белках цистина. В соответствии с данными Н. Д. Зелинского и Н. И. Гаврилова [23; 24], кроме этих связей, в структуре коллагенов между главными цепями могут возникнуть α -амидинные связи, на что указывалось выше (схема 3).

Всякую пространственную (трехмерную) кристаллическую ре-

шестку можно условно рассматривать как систему плоских (двухмерных) решеток, а их, в свою очередь, — как систему линейных (одномерных) решеток.

Наряду с обычным типом пространственных решеток, для которых деление по плоскостям и линиям представляется часто условным, существуют еще два типа, определяющиеся самой структурой решетки. К этим типам относятся: 1) слоистые решетки; в них связи между структурными элементами в двух направлениях оказываются сильнее, чем в третьем (например, в решетке графита); 2) цепные решетки, в которых связи в одном направлении являются более интенсивными, чем в двух других (например, в решетке природных волокнистых высокомолекулярных образований). Соответственно и расстояния в трех направлениях решетки определяются типом связи.

На основании ряда исследований С. И. Соколов [27] пришел к заключению, что трехмерная решетка коллагена принадлежит одновременно к двум типам кристаллических решеток: слоистому и цепному, т. е. имеет слоисто-цепной характер.

Наличие в трехмерной решетке коллагена в одном направлении только ковалентных связей (в главных цепях, период идентичности $8,4 \text{ \AA}$), в другом — главным образом электровалентных и незначительного количества ковалентных (между цепями, период идентичности $11,3 \text{ \AA}$) и в третьем — водородных связей (между цепями, период идентичности $4,6 \text{ \AA}$) позволило С. И. Соколову [27; 8] рассматривать трехмерную решетку коллагена как слоисто-цепную.

В последнее время начали проводить исследования коллагена с помощью электронного микроскопа. В СССР впервые этот метод был применен в ЦНИКП в работе А. Л. Зайдес и С. Л. Пупко [30].

Видимые при помощи электронного микроскопа структурные элементы коллагена, называемые протофибриллами, имеют вид нитей диаметром $500\text{--}1000 \text{ \AA}$; иногда попадаются и более тонкие ниточки диаметром до 50 \AA . При помощи электронного микроскопа обнаружена характерная особенность протофибрилл — поперечная исчерченность, правильное чередование светлых и темных зон. Темные зоны длиннее светлых примерно в два раза. Наиболее типичная частота составляет от 550 до 850 \AA . Сечение протофибрилл в зонах темных полос несколько больше, чем в зонах светлых волос.

Протофибриллы обладают большой тягучестью, в них светлые зоны удлиняются сильнее темных. С. И. Соколов поперечную полосатость и большую растяжимость протофибрилл считает возможным объяснить продольной регулярной складчатостью молекулярных цепей с вторичной периодичностью благодаря чередованию упорядоченных анизотропных участков с неупорядоченными — изотропными. Исследования при помощи электронного микроскопа требуют дальнейших разработок и объяснений.

Протофибриллы образуют фибриллы. Структура фибрилл коллагена, согласно исследованиям С. И. Соколова [27; 8], является квазимицеллярной, т. е. такой, которая представляется в общем непрерывной в том смысле, что каждый участок трехмерной решетки имеет общие с соседними участками цепи главной валентности.

Фибриллы образуют волокна и пучки волокон. Характерным для этих структурных элементов, так же как для главной молекулярной цепи, является неопределенно большая длина при сравнительно незначительной толщине. Эти структурные элементы описаны в гл. 1.

Свойства коллагенов. Свойства коллагенов определяются главным образом их химическим строением, характером и особенностями их активных групп и возникающих между ними связей, а также морфологическими особенностями структуры.

Коллагены нерастворимы в холодной и теплой воде, разбавленных растворах кислот, щелочей и солей, но подвергаются расщеплению в них и набухают; в горячей воде сначала наблюдается сваривание коллагенов, затем они переходят в клей, чему способствует предварительная обработка известью, кислотами, щелочами.

Расщепление коллагена. В процессах кожевенного производства коллаген шкуры животного подвергается целому ряду химических и механических обработок, вызывающих его изменения, с которыми тесно связаны свойства получаемой кожи. В основе взаимосвязи операций кожевенного производства, на которую впервые указал Н. В. Чернов [31], лежат изменения претерпеваемые коллагеном, способствующие в большинстве случаев его расщеплению (особенно в подготовительных операциях), характер и степень которого различны при разных обработках. Четких представлений о расщеплении коллагена до сих пор еще не имеется. Терминология в этом вопросе также неясна. Так, расщепление именуется распадом [4]; пептизацией и дезагрегацией называется один и тот же процесс [5]; под распадом понимается гидролиз, а иногда и пептизация и гидролиз.

Термин пептизация (деагрегация) появился в связи с устаревшими в настоящее время представлениями Э. Стиасни [5], что «протеин является соединением пептонов при помощи побочных валентностей»; отсюда распад без разрыва связей главных валентностей был назван пептизационным распадом и распад с разрывом связей главных валентностей — гидролитическим распадом. На основании этих представлений Э. Стиасни дал схему расщепления коллагена, которая устарела вместе с его представлениями о строении коллагена. Учитывая наличие между цепями коллагена связей ковалентного типа, мы не можем говорить только о разрыве «дополнительных» связей между цепями.

Н. В. Чернов [4] подверг критике схему Э. Стиасни и внес в нее поправки и дополнения, предложив другую схему. Кроме того, он ввел новый термин разрыхление коллагена, характеризующий по-

казателем «выплавляемость». Однако в то время объяснить сущность процесса расщепления он не считал возможным, а также не определил сущности разрыхления.

При изучении изменений, претерпеваемых коллагеном в процессах различных обработок, наиболее распространенными показателями являются: распад, или растворимость, и выплавляемость.

С. А. Павлов [8; 16], рассматривая и уточняя эти показатели, предложил под наименованием «распад», или «растворимость», понимать образование из коллагена под влиянием обработок различными веществами или водой продуктов, которые в соответствующих концентрациях при охлаждении не желатинируются.

Под наименованием «выплавляемость» подразумевается образование из коллагена растворимых в воде продуктов (обыкновенно при нагревании), которые при охлаждении и соответствующих концентрациях желатинируются. С. А. Павлов [8; 16] считает, что способность застудневать у продуктов выплавления и отсутствие ее у продуктов распада свидетельствует о различии структуры этих продуктов: продукты распада имеют шаровидную форму, а продукты выплавления, способные застудневать, — цепеобразную. Получение продуктов различных форм связано с разной природой процессов расщепления коллагена. С. А. Павлов [8; 16] в соответствии с изложенным дает возможную схему расщепления коллагена в двух направлениях: 1) с образованием цепочечных структур и 2) без образования цепочечных структур при действии горячей воды на измененный коллаген.

А. Н. Михайлов [25] вводит еще один термин — «развязывание» пучков, который он отождествляет с понятием разрыхление. В термин «развязывание» (разрыхление) пучков А. Н. Михайлов вкладывает понятие изменения не только тонкой структуры, но и микроструктуры коллагена. Такое объединение различных по существу процессов: разрыхления в смысле химическом и разрыхления в смысле морфологическом, если и характеризует некоторую часть процессов, происходящих при золении, то все же не может считаться правильным; оно не дает четкого представления о том или ином определенном процессе изменения коллагена, вызывающем его расщепление.

И. С. Шестаковой [59] в МТИЛП подробно рассмотрены вопросы расщепления коллагена, уточнена терминология и предложена схема расщепления коллагена, учитывающая современные представления об его строении. В соответствии с этим под разрыхлением следует понимать процессы, связанные только с изменениями тонкой структуры коллагена в смысле разрыва различного вида связей между его цепями.

Для характеристики процессов, на которые указывает А. Н. Михайлов [25], лучше пользоваться термином «разделение», понимая под этим «изменения, обусловленные растворением межучасточного

вещества», и «разграничивающих эл.

Термин «пепти» быть отброшен, не представляет боковых валентностей

в том числе и ков кулярные цепи, между цепями кол следует говорить значит, что под р

ния коллагена, св (в том числе и в самих цепях. Х лямость в тракт

Понятие «ги о разрыве ковале лось, не внушало определенный хим

С точки зрен гена, наличия ко и между ними, пр так и между цеп

Вместо терм лять термин «рас ных цепях. Хар мость» в приве

что в данном сл ные продукты, н Одновремен

ных и в цепях в продуктах, по относятся пред С. А. Павлова [

ствии горячей нения цепочечн структур. Таким обра

изложенным вы понимать совокуп элементы с раз гене и появлен изменении кол. Процессы, связаны и вза так и одновре

вещества», и «разрыв, или ослабление, мембран и перетяжек, разграничивающих элементы микроструктуры».

Термин «пептизация» (дезагрегация) для коллагена должен быть отброшен, как устаревший по существу, поскольку коллаген не представляет «соединения пептонов, связанных при помощи побочных валентностей», а имеет в своей структуре длинные молекулярные цепи, между которыми возникают различные связи, в том числе и ковалентные. Вместо «пептизации» (дезагрегации) следует говорить о разрыве межмолекулярных связей, т. е. связей между цепями коллагена, понимая в этом смысле разрыхление. Это значит, что под разрыхлением надо понимать процесс расщепления коллагена, связанный с разрывом связей между его цепями (в том числе и ковалентных) без заметного нарушения связей в самих цепях. Характеристикой этого процесса является выплавляемость в трактовке, приведенной выше.

Понятие «гидролиз», которое связывали с представлением о разрыве ковалентных связей в главных цепях коллагена, казалось, не внушало никаких сомнений. Однако, выражая совершенно определенный химический процесс, оно ничего не говорит о направлении процесса расщепления коллагена.

С точки зрения современных представлений о строении коллагена, наличии ковалентных связей не только в главных цепях, но и между ними, процесс гидролиза может происходить как в цепях, так и между цепями [8].

Вместо термина «гидролиз» значительно правильнее употреблять термин «распад», свидетельствующий о разрыве связей в главных цепях. Характеристикой этого процесса является «растворимость» в приведенном выше освещении, причем следует уточнить, что в данном случае могут быть получены не только шарообразные продукты, но и короткие пептидные цепи.

Одновременно с процессами разрыва связей межмолекулярных и в цепях могут идти процессы образования новых связей в продуктах, появившихся в результате изменений коллагена. Сюда относятся предусматриваемые схемой расщепления коллагена С. А. Павлова [8; 16] изменения коллагена при последующем действии горячей воды, не дающие цепочечных структур, и изменения цепочечных структур в сторону образования циклических структур.

Таким образом, в соответствии с данными И. С. Шестаковой и изложенным выше, под расщеплением коллагена следует понимать совокупность процессов его разделения на структурные элементы с разрушением различных форм и видов связей в коллагене и появлением новых связей в продуктах, образовавшихся при изменении коллагена.

Процессы, происходящие при расщеплении коллагена, взаимно связаны и взаимно обусловлены и протекают как последовательно, так и одновременно.

режим, применяющиеся при последующих операциях обработки коллагена (голья).

Вся совокупность процессов, происходящих при расщеплении коллагена, теснейшим образом связана с качеством получаемого полуфабриката и готовой кожи и определяет их свойства.

Действие кислот и щелочей на коллаген выражается в следующих направлениях: 1) химического связывания с аминными и карбоксильными группами как с крайними, так и с образовавшимися вследствие разрыва электровалентных связей между цепями; 2) разрыва водородных связей между группами — CO и NH — соседних цепей; 3) разрушения амидов кислот с выделением аммиака; 4) разрушения ковалентных связей между главными цепями, в результате чего вероятно возникновение некоторого количества свободных карбоксильных или аминных групп или тех и других вместе; 5) разрыва связей в главных цепях с образованием свободных аминных и карбоксильных групп.

Общий эффект воздействия кислот и щелочей приводит к той или иной степени расщепления коллагена (в трактовке, приведенной выше). Для характеристики изменений коллагена под действием кислот и щелочей пользуются показателями — распад и выплавляемость (см. выше).

Изучению влияния кислот и щелочей на величину распада и выплавляемости посвящено большое количество работ, среди которых работы советских кожевников, особенно проводившиеся в ЦНИКП и МТИЛП, по праву стоят на первом месте.

Е. Д. Каверзнева и Ю. С. Москова [36] определяли выход желатинизированного коллагена при температуре 65° в течение 1½ часов (выплавляемость) и его распад в зависимости от условий обработки известью и сернистым натрием. Данные этой работы (в %) представлены в табл. 12.

Таблица 12

Производственные операции	Известь при 18°		Известь при 30°		Сернистый натрий 2 г/л 18–20°	
	выплавляе- мость	распад	выплавляе- мость	распад	выплавляе- мость	распад
Отмока	0,68 (за 1 час)	—	0,87 (за 3 часа)	—	0,32 (за 3 часа)	—
Щелочная обработка продол- жительностью (в сутках):						
1	—	—	—	—	0,74	1,24
2	0,78	0,99	1,31	1,85	0,73	1,66
3	—	—	—	—	0,84	2,02
6	0,74	2,08	1,75	3,35	—	—
20	2,86	3,25	—	—	—	—
30	4,56	—	—	—	—	—

Из данных табл. 12 видно специфическое воздействие взятого реагента, длительности обработки и температуры. Ю. С. Москвой в этой же и другой работе [36; 37] изучено изменение свойств коллагена в процессе указанных обработок. Эти исследования показали, что обработка сернистым натрием вызывает очень сильное набухание коллагена, значительно большее, чем под действием извести. Все же выплавляемость при обработке сернистым натрием меньше, чем при обработке известью.

Ю. С. Москова более подробно изучала также влияние на физико-химические свойства коллагена разных факторов процесса зольения [37]. В табл. 13 показано влияние на распад и выплавляемость продолжительности обработки известью и сернистым натрием разной концентрации.

Таблица 13

Продолжительность обработки	Общий азот раствора (в % к азоту коллагена) при обработке			Азот вытопленной желатины (в % к азоту коллагена) при обработке		
	известью 0,05 н. (1,4 г/л)	сернистым натрием 0,05 н. (0,95 г/л)	сернистым натрием 0,12 н. (5 г/л)	известью 0,05 н. (1,4 г/л)	сернистым натрием 0,15 н. (1,95 г/л)	сернистым натрием 0,12 н. (5 г/л)
6 час.	0,78	0,58	0,60	0,57	0,50	0,60
18 "	0,83	1,15	0,80	0,70	0,72	0,72
2 дня	1,40	1,41	1,68	0,77	—	0,98
4 "	1,48	1,80	1,98	1,00	0,77	0,83
10 дней	1,51	1,79	2,20	1,14	0,79	0,90

Из данных табл. 13 отчетливо видно качественное различие в действии извести и сернистого натрия, которое, как указывает Ю. С. Москова, еще резче выступает в случаях высоких концентраций этих веществ.

Е. Д. Каверзнева и Ю. С. Москова [39] показали, что при одинаковой степени набухания голья в щелочных растворах происходят различные изменения свойств голья и кожи.

Из данных других работ [8] следует, что между щелочным распадом и выплавляемостью нет параллелизма. Выплавляемость в большей мере усиливается известью, распад же — натриевой щелочью и сернистым натрием.

Увеличение продолжительности воздействия в большей мере отражается на увеличении выплавляемости, а повышение температуры больше усиливает распад.

Очень высокую выплавляемость при одновременно низком распаде коллагена в зольнике вызывает только известь при длительном воздействии и средней температуре [42].

И. С. Шестаковой [8]
ботки коллагеном раствором
Ниже приведены данные

0,1 н. АОН
Mg (ОН)₂
Ba (ОН)₂
Sr (ОН)₂
Ca (ОН)₂

Приведенные данные
коллаген неодинаково
щепления коллагена.

Об изменениях колл
ляемости под действием
дения. Ниже приведены
обработки кислотами
И. С. Шестаковой [8].

Кислоты
концентрация 0,1 н.)

HNO₃
HCl
H₂SO₄
H₃PO₄

Из приведенных да
играет роль в изменении
разных щелочей различ
меньше. Разрыхляющее
лоты, что наблюдалось
этих веществ на другой
в течение 30 дней пр
ствием извести составля

При действии ше
играет их дезамидир
наблюдавшееся в не
Н. В. Черновым [43], д
лочами, а следовательно
коллагена содержание
держании азота сущес
ном. Это еще раз под
типы и участие азота
лами коллагена.

Изменение свойств
кислотами и щелочам
новой [8; 32], что изл
сена.

И. С. Шестакова [8] определяла выплавляемость после обработки коллагена различными щелочами в течение 30 дней при 20°. Ниже приведены данные этой работы.

Щелочи	Выплавляемость в %
0,1 N. KOH	0,58
Mg (OH) ₂ } с осадком	0,62
Ba (OH) ₂ }	18,27
Sr (OH) ₂ }	1,52
Ca (OH) ₂ }	9,27

Приведенные данные показывают, что действие щелочей на коллаген неодинаково и вызывает различные процессы при расщеплении коллагена.

Об изменениях коллагена в направлении распада и выплавляемости под действием кислот имеются очень ограниченные сведения. Ниже приведены данные о выплавляемости коллагена после обработки кислотами в течение 30 дней при 20°, полученные И. С. Шестаковой [8].

Кислоты (концентрация 0,1 н.)	Выплавляемость в %
HNO ₃	1,92
HCl	2,36
H ₂ SO ₄	2,55
H ₃ PO ₄	2,78

Из приведенных данных видно, что природа кислоты также играет роль в изменениях коллагена. По сравнению с действием разных щелочей различие влияния отдельных кислот несколько меньше. Разрыхляющее действие извести больше, чем серной кислоты, что наблюдалось И. С. Шестаковой в отношении влияния этих веществ на другой препарат коллагена при испытании его в течение 30 дней при 20°; выплавляемость коллагена под действием извести составляла 1,56%, 10%-ной серной кислоты — 1,16%.

При действии щелочей на коллаген очень важную роль играет их дезамидирующая способность. Это обстоятельство, наблюдавшееся в некоторых работах [8], было подтверждено Н. В. Черновым [43], доказавшим, что коллаген, обработанный щелочами, а следовательно, и кислотами, отличается от природного коллагена содержанием азота. Те же авторы показали, что в содержании азота существует различие между желатиной и коллагеном. Это еще раз подчеркивает неидентичность коллагена и желатины и участие азота в ковалентной связи между главными цепями коллагена.

Изменение свойств коллагена при последовательной обработке кислотами и щелочами было подробно исследовано И. С. Шестаковой [8; 32], что изложено ниже в разделе «Препараты коллагена».

Действие нейтральных солей на коллаген следует разделять на две стадии: 1) взаимодействие коллагена с нейтральными солями и 2) действие нейтральных солей на продукты, перешедшие в раствор в результате первой стадии реакции [8]. Вследствие отсутствия прямых надежных методов определения $-\text{COOH}$ - и $-\text{NH}_2$ -групп в нерастворенном белке первую стадию этого процесса, так же как и в случае действия щелочей и кислот, наиболее правильно характеризовать с точки зрения распада и выплавляемости; вторая стадия может быть изучена способами, наиболее распространенными в химии белков.

Действие нейтральных солей на коллаген было подробно изучено С. А. Павловым [44]. В этих работах обрабатывался гольевой порошок 20-кратным количеством раствора разных солей различной концентрации в течение 100 дней. На основании полученных результатов С. А. Павлов пришел к выводу, что нейтральные соли не гидролизуют пептидные связи продуктов распада коллагена, т. е. они не вызывают укорочения цепи, а следовательно, они действуют в основном на межмолекулярные связи. Кроме того, он пришел еще к выводу о возможности циклизации продуктов, находящихся в растворе.

Данные, полученные С. А. Павловым [44], показывают резкую разницу в характере изменения распада и выплавляемости при обработке гольевого порошка различными солями. Хлористый натрий вызывает больший распад, чем серноокислый натрий; выплавляемость изменяется в обратном порядке; характерно понижение выплавляемости с ростом концентрации хлористого натрия. Обработка нейтральными солями в основном влияет в ту или другую сторону на величину распада и при концентрации солей выше 1,0 М почти совершенно не влияет на величину выплавляемости.

Объясняя действие нейтральных солей, С. А. Павлов [44] предполагает образование солеобразных соединений по $-\text{COOH}$ - и NH_2 -группам в случае разбавленных растворов (до 2,0 М) и дополнительное связывание по пептидным группам при обработке волокнистых белков более концентрированными растворами (выше 2,0 М).

В других работах было показано [8], что с повышением температуры при действии солей наблюдается увеличение распада; при применении смеси некоторых солей происходит понижение растворяющего действия главного компонента, хотя другой компонент и обладает более сильным растворяющим действием. Так, например, прибавление CaCl_2 в раствор NaCl понижает его растворяющее действие. Добавление Na_2SO_4 и NaCl также вызывает понижение распада.

Действие ферментов на коллаген. Действие ферментов на белки шкуры всесторонне не изучалось. Имеющиеся в этом направлении работы Ю. С. Московской [40; 41] и других [4] посвящены главным образом изучению влияния на коллаген трипсина:

имеются также исследования действия на него папаина [4]. В последнее время появились исследования И. С. Шестаковой изменения коллагена под действием трипсина, пепсина, концентрата и орizona [33; 34; 35] и В. Г. Бабакиной [45; 46] — под действием панкреатина и орizona. Объяснение сущности процессов, происходящих при действии ферментов на коллаген, дано впервые в работах И. С. Шестаковой [33; 34; 35]. Механизм действия ферментов на коллаген большей частью объясняли так же, как для растворимых белков, относя к коллагену результаты исследования А. В. Благовещенского [47], М. С. Резниченко, Н. П. Козьминой и других [48], проведенные для растворимых белков, причем не учитывались специфические особенности строения коллагена.

Изменения коллагена под действием трипсина следует рассматривать отдельно для коллагена неизмененного (природного) и измененного, т. е. подвергавшегося различным обработкам.

В отношении действия трипсина на неизмененный коллаген существуют противоречивые взгляды [4]. Одни исследователи считают, что природный коллаген не подвергается действию трипсина, другие придерживаются обратной точки зрения. Рассмотрение результатов этих работ и новые экспериментальные данные, полученные И. С. Шестаковой [33; 34; 35], позволяют сделать заключение, что трипсин не действует на неизмененный коллаген. Даже незначительные воздействия (сушка на воздухе, обезвоживание спиртом, резание) увеличивают чувствительность коллагена к действию трипсина.

Основным фактором устойчивости неизмененного коллагена к действию трипсина является наличие поперечных ковалентных связей ($-\text{CO}-\text{NH}-$, эфирных) между главными цепями коллагена.

Влияние этих ковалентных связей можно объяснить следующим образом. Прежде всего, по характеру эти связи отличны от обычных связей в цепи, в силу чего трипсин не способен катализировать их гидролиз, и они препятствуют доступу трипсина к основным пептидным связям коллагена. Кроме того, для действия трипсина на коллаген необходимо присутствие свободных аминных групп и иминогрупп в пептидных связях. Поскольку крайние аминокгруппы в силу строения коллагена удалены от большинства пептидных связей как в цепи, так и между цепями, а аминокгруппы боковых цепей принимают участие в образовании поперечных ковалентных и электровалентных связей, трипсин не может присоединиться к коллагену.

Всекие воздействия на коллаген, приводящие к разрыву прежде всего поперечных ковалентных связей, должны способствовать действию трипсина на коллаген, так как освобождается доступ трипсина к пептидным связям и появляются свободные аминокгруппы.

Другим фактором устойчивости неизмененного коллагена является наличие в нем большого количества пролина и гликоколя;

известно, что связь гликоколя с пролином отличается большой прочностью.

Фактором устойчивости неизмененного коллагена к действию трипсина является также его особая морфологическая структура, благодаря которой природный коллаген в малой степени доступен для взаимодействия с трипсином.

Трипсин действует на измененный коллаген, подвергавшийся предварительным обработкам, при которых происходит его расщепление и прежде всего разрыв поперечных (межмолекулярных) ковалентных связей (нагревание, обработка щелочами, кислотами, солями, пепсином, частичная механическая деструкция). На измененный коллаген, подвергавшийся предварительным обработкам, приводящим к образованию в нем новых поперечных связей (сухой нагрев, формалирование, дубление), трипсин или совсем не действует, или действует очень слабо, что определяется степенью предварительных воздействий.

Значительную роль в изменении коллагена при действии трипсина играет характер образующихся химических соединений коллагена с веществами, применявшимися для обработки. Трипсин действует на пептидные связи в главных цепях измененного коллагена и не действует на межмолекулярные связи.

Предполагаемый [33; 34; 35] механизм действия трипсина на коллаген представляется следующим образом: трипсин присоединяется, с одной стороны, к свободным аминок группам коллагена, наиболее близко расположенным к пептидным связям (прежде всего к аминок группам боковых цепей) и, с другой стороны, к NH-группам пептидных связей, а также OH-группам энолизированных пептидных связей. Присоединившись к этим группам, трипсин оказывает каталитическое действие на гидролиз пептидных связей в главных цепях коллагена.

Распад и выплавляемость коллагена под действием трипсина обуславливаются одним и тем же каталитическим воздействием трипсина на гидролиз пептидных связей в главных цепях коллагена и различаются глубиной гидролиза.

В случае действия трипсина, когда происходит разрыв связей в главных цепях, а не между цепями, термин выплавляемость с точки зрения обычных представлений о ней (см. выше) следует заменить термином псевдовыплавляемость.

Оптимальные условия действия трипсина на коллаген: pH — 8,1—8,2; температура 37°.

Аналогично трипсину действует концентрат.

Действие пепсина на коллаген, как показали работы И. С. Шестаковой [33, 34, 35], по характеру сильно отличается от действия трипсина. Пепсин действует на неизмененный коллаген. Предварительные обработки коллагена щелочами, кислотами, солями частичная механическая деструкция усиливают это действие, но до определенной степени расщепления коллагена, что не наблюдается

для трипсина. Сухой
механической деструкции
влияние пепсина на
Пепсин каталитически
пепсин коллаген
Предполагаемому,
лаген, пепсинным группам
карбоксильным группам
к одной из групп тирозина
в главных цепях, ги
Распад под влиянием
зей в главных цепях
ных связей соответ
выше.
Оптимальные условия
1,65—1,70; температура
Оризон по характеру
промежуточное положение
от трипсина он действует
только в главных цепях
явления разрыхления
связи) не требуется
гена. Действие же пепсина
шой мере после обработки
нее, чем у трипсина
сина нельзя отождествлять
на и оризона на м
личны.
Изложенные выше
являются теоретическими
Изменение коллагена
в воде по достижении
рактера процесса
связывается и из
ния, а температур
пературой св
Г. Г. Поварнин
сваривания может
сах животного
В результате
прежним, но в ст
нии коллагена на
1) резкое ук
их толщины;
2) переход с
зающее после об
Заказ 626

для трипсина. Сухой нагрев (до определенного предела), глубокая механическая деструкция, формалирование, дубление понижают влияние пепсина на коллаген.

Пепсин катализирует гидролиз пептидных связей между цепями коллагена и частично в его главных цепях.

Предполагаемый [33; 34, 35] механизм действия пепсина на коллаген, повидимому, состоит в присоединении пепсина к свободным карбоксильным группам коллагена, с одной стороны, и с другой — к одной из групп тех связей между цепями или пептидных связей в главных цепях, гидролиз которых катализирует пепсин.

Распад под влиянием пепсина обусловливается разрывом связей в главных цепях, выплавляемость — разрывом межмолекулярных связей соответственно трактовкам этих понятий, изложенным выше.

Оптимальные условия действия пепсина на коллаген: рН — 1,65—1,70; температура 37°.

Оризон по характеру действия на коллаген занимает как бы промежуточное положение между пепсином и трипсином. В отличие от трипсина он обладает способностью действовать на связи не только в главных цепях, но и между цепями коллагена. Для проявления разрыхляющего действия оризона (на межмолекулярные связи) не требуется никакой предварительной обработки коллагена. Действие же на связи в главных цепях проявляется в большей мере после предварительной обработки коллагена, но оно слабее, чем у трипсина и концентрата. Однако действие оризона и пепсина нельзя отождествлять; степень и соотношение действия пепсина и оризона на межмолекулярные связи и связи в цепях различны.

Изложенные взгляды на действие ферментов на коллаген являются теоретической основой процесса мягчения.

Изменение коллагена при нагревании в воде. При нагревании в воде по достижении определенной температуры, зависящей от характера процесса получения препарата, коллаген деформируется — сжимается и изгибается. Это явление носит название *сваривания*, а температура, при которой оно происходит, называется *температурой сваривания*.

Г. Г. Поварнин и Н. П. Агеев [49] показали, что температура сваривания может характеризовать изменения коллагена в процессах кожевного производства.

В результате сваривания химический состав коллагена остается прежним, но в структуре его происходят изменения. При сваривании коллагена наблюдаются:

- 1) резкое укорочение пучков волокон коллагена и увеличение их толщины;
- 2) переход состояния коллагена в высокоэластическое, исчезающее после обезвоживания;

- 3) потеря коллагеном устойчивости к воздействию трипсина;
- 4) уменьшение прочности;
- 5) нарушение упорядоченного расположения молекулярных цепей в структуре коллагена.

При деформации коллагена растяжением или сжатием его температура сваривания возрастает.

Сваривание коллагена может быть достигнуто и при обыкновенной температуре (20°), если в качестве среды применять растворы некоторых солей (KCNS), формамид, муравьиную, тиогликолевую или молочную кислоты, метакрезол.

Сущность явления сваривания окончательно не выяснена; по этому вопросу существуют разные взгляды. Кроме того, одни исследователи считают процесс сваривания обратимым, другие — необратимым, или состоящим из двух процессов: обратимого, связанного со съезживанием, и необратимого, включающего в себя гидролитический распад.

Существует следующий взгляд на процесс сваривания: молекулярные цепи коллагена поддерживаются в вытянутом состоянии частицами гидратной воды, вклинившейся между СО- и NH-группами соседних цепей. Вода эта может быть удалена лишь при высокой температуре и при ее удалении цепи съезживаются. Происходит дезориентация цепей, т. е. потеря кристаллической структуры, на основании чего Кюнцель называет этот процесс плавлением в гидратной воде. Затем происходит склеивание, связанное с удалением этой воды или нарушением ее прочной связи. Для перехода коллагена в желатину необходим предварительный гидролиз самих цепей.

Другие исследователи [8] пришли к заключению, что при сваривании происходят два процесса: 1) обратимый — плавление кристаллита, макроскопическое съезживание и появление каучукоподобной растяжимости; 2) необратимый процесс гидролиза, при котором резко увеличивается способность коллагена подвергаться действию трипсина, повышается растворимость в воде и, наконец, при полном растворении происходит дальнейшее укорачивание цепей.

С. А. Павлов [18] рассматривает сваривание коллагена как явление, состоящее из двух стадий.

Первая стадия — нарушение или изменение в коллагене связей, нестойких в условиях водной среды при повышении температуры (этот процесс может быть усилен погружением коллагеновых волокон в раствор KCNS или в формамид).

Если коллаген представляет такой тип, в котором молекулярные цепи связаны только этими связями (ихтиокол), он переходит в раствор, в других случаях наблюдается съезживание.

Вторая стадия — нарушение или изменение связей нестойких к длительному и энергичному действию горячей воды или разбавленных кислот и щелочей при обыкновенной температуре.

На основании
рушением х
ние карбоксильн
мнению С. А.
трипсина изме
определенных х
а согласно рабо
рытом, в процес
лентных связей,
ный коллаген.

Приведенны
коллагена можн

Желатина,
препарат, получ
гена желатина
ванием в воде
работки коллаг

Кроме жел
глютин, желато
паратам, образу

Клей, полу
тельно обрабо
ных по характе

Глютины —
нерастворимы
туры растворя
творы охлажда
вают.

Желатозы
ниже 20°.

Соотношен
сит от характ
горячей водой.

В практи
в основной ма
чество желато

Единого
вания из кол
лова [8], С. И

рассматриват
лагена, имею
ления аммиак

ной обработк
Желатоз
лические стр
у глютинов.

Ни одна из этих стадий, по всей вероятности, не связана с разрушением ковалентных связей в главных цепях, так как увеличение карбоксильных и аминных групп никем не наблюдалось. По мнению С. А. Павлова [8], устойчивость коллагена к действию трипсина изменяется в связи с появлением или освобождением определенных химических групп, необходимых для этого действия, а согласно работам И. С. Шестаковой [33; 34; 35] — в связи с разрывом, в процессе сваривания поперечных (между цепями) ковалентных связей, препятствующих действию трипсина на неизмененный коллаген.

Приведенный взгляд С. А. Павлова на процесс сваривания коллагена можно считать наиболее достоверным.

Желатина, клей, глютин и желатозы. Желатина — белковый препарат, получаемый из коллагена. В зависимости от типа коллагена желатина может образовываться из него либо простым нагреванием в воде (ихтиокол), либо только после предварительной обработки коллагена различными веществами.

Кроме желатины, в литературе встречаются понятия клей, глютин, желатозы; эти понятия относятся также к белковым препаратам, образующимся из коллагена.

Клей, получаемый при действии горячей воды на предварительно обработанный коллаген, представляет собой смесь различных по характеру веществ — глютинов и желатоз.

Глютины — это вещества, которые при температуре ниже 20° нерастворимы в воде и набухают в ней; при повышении температуры растворяются, образуя коллоидные растворы; если эти растворы охлаждать, то даже при концентрации 0,25% они застудневают.

Желатозы — вещества, растворимые в воде при температуре ниже 20°.

Соотношение глютинов и желатоз в клее различно; оно зависит от характера подготовки коллагена и режима его обработки горячей водой.

В практике желатиной обычно называется клей, состоящий в основной массе из глютинов. Клей, содержащий большое количество желатоз, называется столярным, или мездровым.

Единого взгляда на строение желатины и процесс ее образования из коллагена до сих пор нет. На основании работ С. А. Павлова [8], С. И. Соколова [8; 50], Н. В. Чернова [8; 43] глютин можно рассматривать состоящим из отдельных молекулярных цепей коллагена, имеющих больше карбоксильных групп вследствие отщепления аммиака из групп амидов кислот в процессах предварительной обработки коллагена и при действии на него горячей воды.

Желатозы представляют собой продукты двух типов: а) циклические структуры и б) цепочечные структуры, более короткие, чем у глютинов.

Циклическую структуру желатоз косвенно подтверждают данные Н. И. Гаврилова с сотрудниками [23]. Согласно этим данным, желатина содержит 27,6% азота, входящего в циклические структуры типа дикетопиперазинов.

В отношении многих реакций глютины отличны от других белков [4; 8].

Изменения коллагена при сухом нагреве. Нагревание воздушного коллагена или желатины при температуре 130° и выше вызывает изменение их свойств. Желатина теряет растворимость. У коллагена эти изменения, как показали работы А. Н. Михайлова и А. Л. Зайдес [25], состоят в следующем: уменьшается способность к набуханию в воде, кислотах и щелочах; падает температура сваривания; уменьшаются прочность и удлинение размоченных образцов, а при 170° происходят большие разрушения; значительно уменьшается четкость рентгенограмм.

Как показали работы И. С. Шестаковой [35], устойчивость коллагена и желатины, подвергнутых сухому нагреву при 130°, к действию ферментов (трипсина, пепсина, концентрата и оризона) значительно возрастает (особенно к действию трипсина).

С. И. Соколов [51] указывает, что изменения коллагена при сухом нагреве происходят в двух направлениях: с одной стороны, выделения части связанной воды, а возможно и аммиака, уплотнения структуры, сближения цепей и образования новых связей между ними; с другой — разрыва некоторых существующих связей. С. А. Павлов с сотрудниками предполагает, что при сухом нагреве желатины между цепями образуются такие связи: $-\text{CO}-\text{NH}-$ при отщеплении H_2O ; $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ и $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ при отщеплении аммиака.

Из данных работ И. С. Шестаковой [35] можно сделать заключение об образовании при сухом нагреве таких связей в коллагене.

Изменение свойств коллагена и желатины, видимо, объясняется образованием подобных связей между цепями.

Изменения коллагена при размоле. Изменения коллагена при размоле были исследованы Н. К. Барамбоймом и С. А. Павловым [52; 53]. Как показали их работы, гольевой порошок, неформалированный после 85 час. сухого размола в шаровой мельнице, приобретает способность моментально нацело растворяться в холодной (12°) дистиллированной воде с образованием маловязкого раствора. Этот раствор не застудневает даже при 20%-ной концентрации и при свободном испарении образует густую, прозрачную, вязкую массу, по консистенции напоминающую гуммиарабик. При окончательном высушивании этой массы образуется хрупкая пленка, самопроизвольно растрескивающаяся. Такая же картина наблюдается после 60-часового размола сваренного гольевого порошка. Желатина через 15 час. размола теряет

способность застудни-
групп при сухом ра-
Характер размо-
отличен от харак-
размол гольевого
продуктов. С. А. Па-
коллагена в процессе

Размол в водно-
Постепенное разрых-
рону образования цепей
дуктов

Образование мелких
пей. Распад агрегатов
цепи (желатина)

С. А. Павлов с
коллагена в прису-
ной среде — с измен-

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ при низком

Препараты кол-

крайне затруднител-

всегда находящийся

белков связано с об-

мере отражаются н

При применен-

тельских и аналити-

таты в зависимости

кожевникам необхо-

товленный из одно-

Таким препаратом

получаемый из об-

порошка всегда на-

тические стандарты

Гольевой поро-

ненную дерму шку-

пользуются так на-

ляющим собой ср-

ческим удалением

кожной клетчатки

Влияние разл-

шпальт коллагена

стаковой [8]

способность застудневать. Нарастание амино- и карбоксильных групп при сухом размоле незначительно.

Характер размола коллагена в водной среде (мокрый размол) отличен от характера сухого размола. Например, при мокром размоле гольевого порошка увеличивается вязкость получаемых продуктов. С. А. Павлов [53] характеризует структурные изменения коллагена в процессе размола следующей схемой:

Размол в водной среде

Постепенное разрыхление в сторону образования цепочечных продуктов



Образование мелких агрегатов цепей. Распад агрегатов на отдельные цепи (желатина)

Сухой размол

Постепенное „переформирование“ в сторону образования циклических структур



Образование громоздких лабильных циклов. Упрощение и стабилизация циклов. Возможен частичный разрыв циклов с образованием коротких цепочек (состояние, сходное с состоянием термодезагрегированной желатины).

С. А. Павлов считает, что сухой размол сходен с деструкцией коллагена в присутствии солей и едких щелочей, а размол в водной среде — с изменениями коллагена, происходящими в зольниках $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при низкой температуре (до 25—30°).

Препараты коллагена. Выделение коллагена в чистом виде крайне затруднительно, поскольку это нерастворимый белок, почти всегда находящийся в смеси с другими белками, а удаление этих белков связано с обработками (см. выше), которые в той или иной мере отражаются на свойствах коллагена.

При применении препаратов коллагена в научно-исследовательских и аналитических работах могут получаться разные результаты в зависимости от метода приготовления препарата. Поэтому кожевникам необходим стандартный препарат коллагена, приготовленный из однотипного сырья по строго определенной методике. Таким препаратом коллагена является гольевой порошок, получаемый из обеззоленного голья. При применении гольевого порошка всегда надо знать его производственную марку и аналитические стандартные показатели.

Гольевой порошок представляет собой довольно сильно измененную дерму шкуры. Поэтому для исследовательских работ часто пользуются так называемым шпальтколлагеном, представляющим собой средний слой парной шкуры, полученный механическим удалением эпидермиса с частью сосочкового слоя и подкожной клетчатки и последующим обезвоживанием спиртом.

Влияние различных обработок на физико-химические свойства шпальтколлагена яловки очень подробно было изучено И. С. Шестаковой [8].

Крайние значения показателей изучавшихся препаратов были получены в следующих пределах:

Зола	0,14—3,44 %
Экстрагируемые петролейным эфиром после гидролиза	0,88—2,5 %
Азот	16,87—17,9 %
Выплавляемость	0,1—3,53 %
Действие трипсина } (в % азота)	0,21—10,04 %
" пепсина }	2—12,88 %
Кислотный эквивалент	$42 \cdot 10^{-5}$ — $130,9 \cdot 10^{-5}$ экв/г
Щелочной "	$27 \cdot 10^{-5}$ — $129 \cdot 10^{-5}$
Теплота гидратации	25,8—42,3 кал/г
Набухание	233—356 % от сухого веса
Температура сваривания	46—72°

Кератины

Кератины входят в состав рогового вещества; они содержатся в волосах, перьях, ногтях, роговом слое эпидермиса животного. Кератины, так же как коллагены, не представляют собой строго определенного химического вещества; в зависимости от условий образования и процессов, протекающих в разных органах при жизни организма, они в значительной степени изменяются. Кератины сходны по наличию большого количества цистина.

Элементарный состав кератина шерсти в %:

Углерод	50,65
Водород	7,03
Азот	17,7
Кислород	20
Сера	4,61

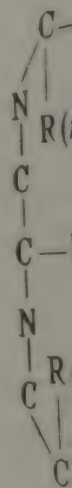
Строение кератинов. Аминокислотный состав кератина шерсти представлен в табл. 14 [28].

Таблица 14

Аминокислоты	Содержание в %	Аминокислоты	Содержание в %
Гликоколь	6,5	Аспарагиновая кислота	7,27
Аланин	4,4	Глутаминовая "	15,27
Лейцин	11,5	Пролин	4,40
Валин	4,8	Триптофан	1,80
Фенилаланин	3,75	Аргинин	10,20
Тирозин	4,80	Лизин	2,80
Серин	2,9	Оксилизин	—
Треонин	6,4	Гистидин	0,66
Цистин	11,9	Аммиак	1,37
Метионин	0,67		

С помощью рентгенографического анализа и изучения упругих свойств шерсти У. Эстбери [8] установил, что кератин может суще-

ствозать в трех формах
всего различаются
нием 50:100:33,3. В



У. Эстбери пред-
тимной перегрупп-
пересмотра этой
На рис. 30
тина в соответс-

существовать в трех формах: α , β и сверхсокращенной, которые прежде всего различаются длиной цепи; эта длина выражается соотношением 50 : 100 : 33,3. Вначале для объяснения складывания цепей

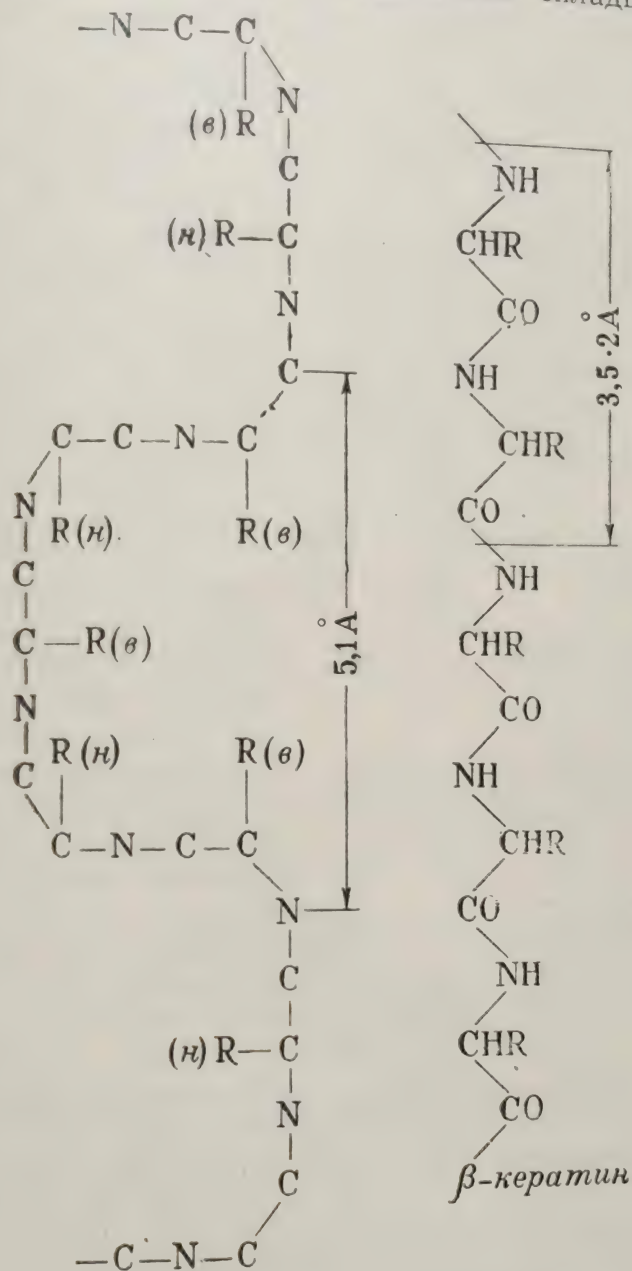


Рис. 30. Схема складки α - и β -кератина:
 θ — боковая цепь, направленная вверх; η — боковая цепь, направленная вниз

У. Эстбери предложил схему строения, основанную на лактам-лактимной перегруппировке, но в связи с рядом возражений после пересмотра этой схемы предложил новую.

На рис. 30 и 31 приведены схемы строения α - и β -форм кератина в соответствии с исследованиями Эстбери [8; 54]. α -форма

приблизительно в два раза короче β -формы; складки в α -форме повторяются на расстоянии 5,1 Å; каждая из них содержит три

аминокислотных остатка; боковые цепи располагаются поочередно по обе стороны плоскости, на которой находится главная цепь.

Структура сверхсокращенной формы кератина в настоящее время не выяснена.

Как видно из рис. 30 и 31, боковые цепи сгруппированы в трехгранные пирамиды, вершины которых поочередно расположены в противоположных направлениях по отношению к плоскости расположения сложной главной цепи.

Молекулярные цепи кератина, кроме водородных и электровалентных связей, связаны короткой дисульфидной ковалентной связью, благодаря присутствию в кератине значительного количества цистина (схема 6). Эта связь, прочно соединяющая цепи, делает кератин более устойчивым к различным воздействиям; в то же время она очень реакционноспособна.

Благодаря наличию указанных мостиков кератины называют вулканизованными белками.

Действие на кератин кислот и щелочей. Действие кислот и щелочей на кератин может происходить в тех же направлениях, что и действие их на коллаген. Кроме того, кератин под влиянием этих веществ может претерпевать изменения, связанные с гидролизом дисульфидных связей.

К действию кислот кератин сравнительно устойчив. Это объясняется вероятно тем, что дисульфидная связь кислотами не гидролизуются. Даже при продолжитель-

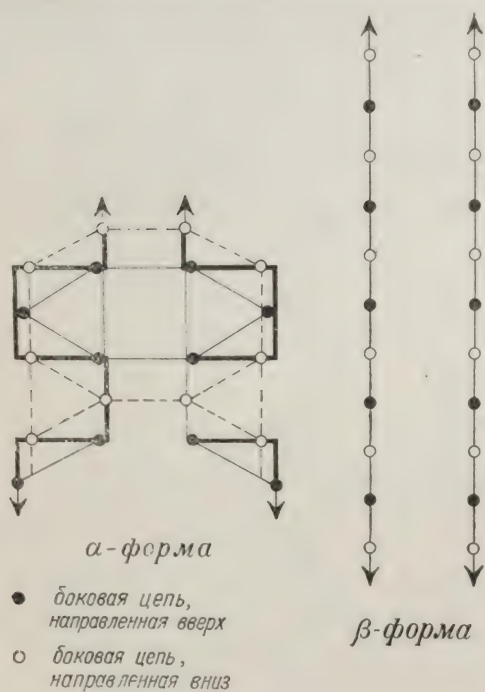
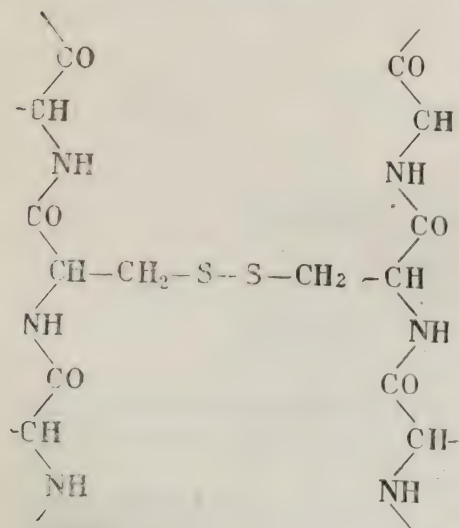


Рис. 31. Взаимное расположение главных цепей в кератине

Схема 6



ном кипячении в рас-
а следовательно, в рас-
створу щелочей керати-
Шелочи способствуют
ной связи.
Сначала происходит
R-S-

Образующиеся су-
ном растворе (особен-
с выделением серовод-
групп:

R-

Эта реакция, вид

R-CH₂-S-O

Сульфеновые ки-
серы и веществ, сод

R-CH

Альдегиды и су-
сульфеновых кислот
рильными и аминны

-N=CH и -C-S-

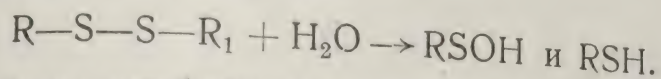
a) R-C=O + H₂

б) R-C=O + H₂

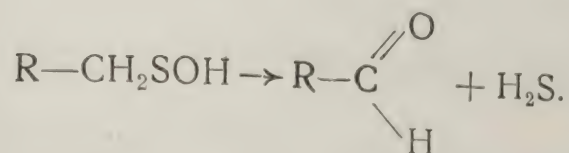
в) R-CH₂-

ном кипячении в растворах сильных минеральных кислот цистин, а следовательно, и дисульфидная связь не разрушается. К действию щелочей кератины менее устойчивы, чем к действию кислот. Щелочи способствуют довольно быстрому разрушению дисульфидной связи.

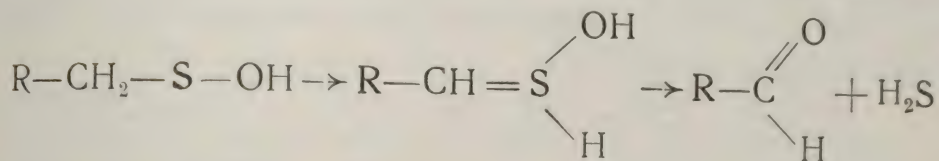
Сначала происходит гидролиз:



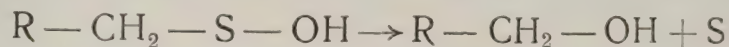
Образующиеся сульфеновые кислоты неустойчивы и в щелочном растворе (особенно с повышением щелочности) разрушаются с выделением сероводорода и образованием в белке альдегидных групп:



Эта реакция, видимо, протекает следующим образом:

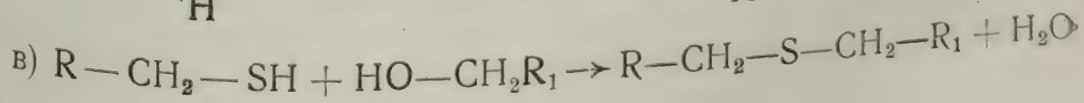
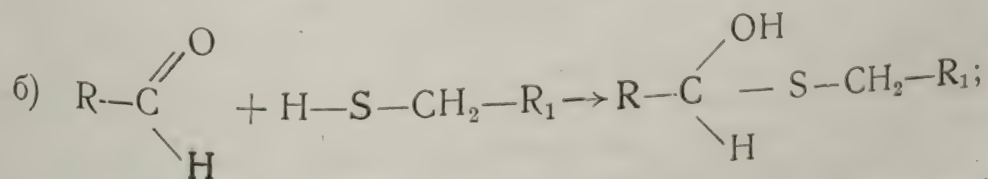
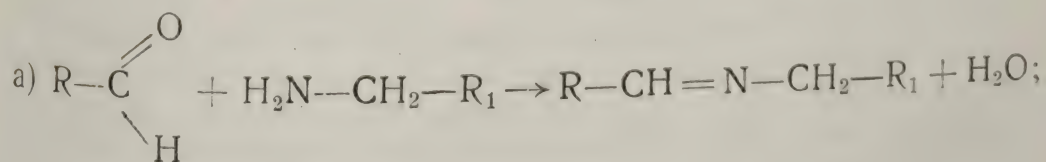


Сульфеновые кислоты могут разрушаться также с выделением серы и веществ, содержащих OH-группы:

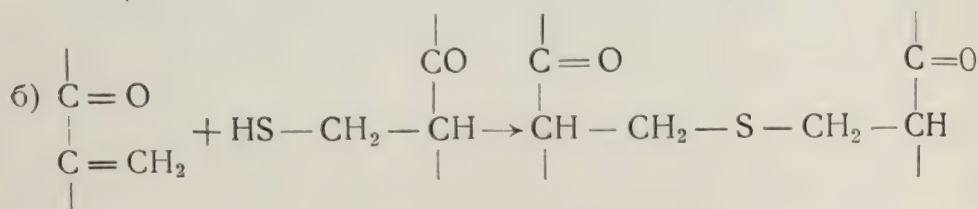
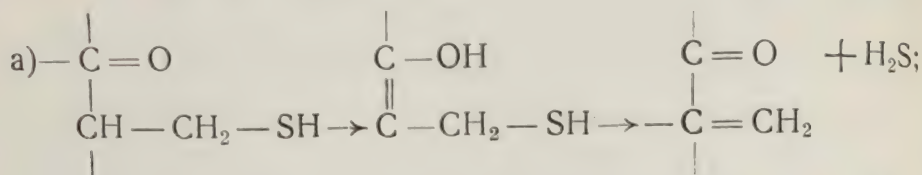


Альдегиды и спирты, полученные в результате разложения сульфеновых кислот, могут образовывать новые связи с сульфгидрильными и аминными группами соседних цепей кератина типа

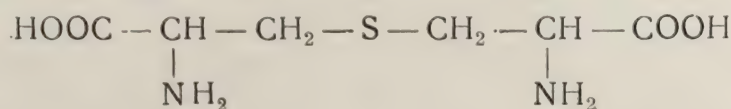
$-N=CH$ и $\begin{array}{c} | \\ -C-S-C- \\ | \end{array}$ по следующим реакциям:



Связь $\begin{array}{c} | \\ -C-S-C- \\ | \end{array}$, по мнению некоторых исследователей, может образовываться в присутствии одних сульфгидрильных групп в результате следующих реакций:



Образование этих связей подтверждается тем, что из продуктов щелочной обработки кератина при последующем гидролизе в кислоте выделен лантионин:



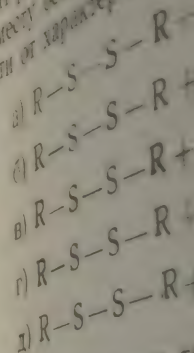
Образование связей $-N=CH$ и $\begin{array}{c} | \\ -C-S-C- \\ | \end{array}$ подтверждается результатами ряда исследований по изменению физико-механических свойств волоса.

Связи типа $-N=CH$ довольно легко гидролизуются кислотами.

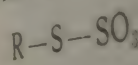
Возникновению лантионовых связей $\begin{array}{c} | \\ -C-S-C- \\ | \end{array}$ в кератине в большей степени, чем едкий натр, способствуют гидроокиси щелочноземельных металлов [25]. Таким образом, под действием щелочей цистиновые мостики между цепями в кератине заменяются мостиками другого типа, если этому не препятствует какая-нибудь побочная реакция. Этим объясняют хорошо известное кожевникам явление иммунизации, заключающееся в том, что при зольении после отмоки с едкими щелочами вместо ослабления связи волоса с дермой происходит закрепление ее.

Такое нежелательное в данном случае явление ослабляется благодаря присутствию в зольнике простейших аминов и сульфидов или добавлению сернистого натрия; эти вещества блокируют реакционноспособные альдегидные группы белка.

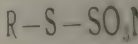
Восстановление и окисление дисульфидов. Входит в состав кератина по месту образования мостики от характера их



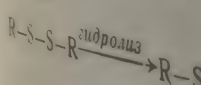
При подкислении т и в) получается:



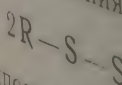
прибавление же щелочных продуктов:



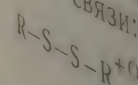
Реакция (I) может быть (II) — в процессе зольения волоса или «подкисления» При действии окислителя сначала гидролиз, затем окисление:



Образование сульфидов окислителя блок — восстановления

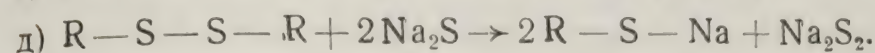
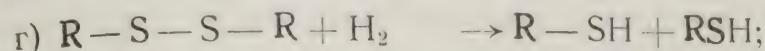
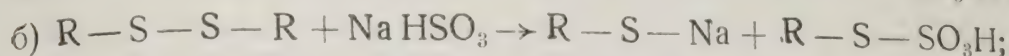
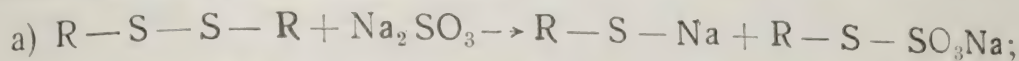


Предполагают, что дисульфидной связи:

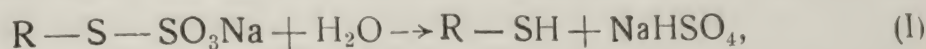


При восстановлении обладают преимущественно кератина, окислителей, соединяемых «сшивочными»

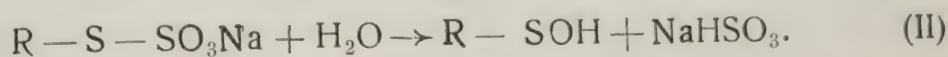
Восстановление и окисление кератинов. При действии восстановителей (сульфидов, бисульфитов, гидросульфитов и др.) происходит разрыв дисульфидных связей с последующим присоединением по месту освободившихся валентностей различных групп в зависимости от характера восстановителя:



При подкислении теплых растворов продуктов реакций а), б) и в) получается:

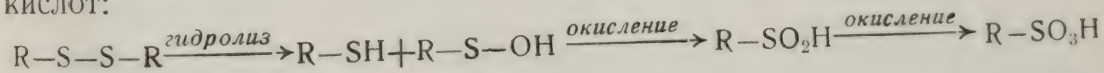


прибавление же щелочей приводит к образованию других продуктов:

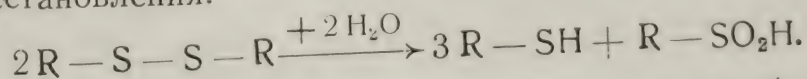


Реакция (I) может происходить при обеззоливании, а реакция (II) — в процессе зольения; они могут способствовать закреплению волоса или «подседа».

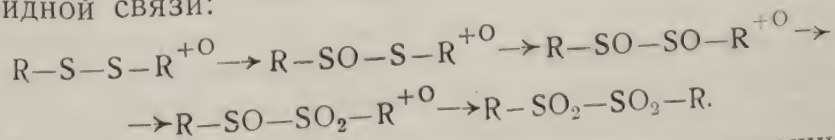
При действии окислителей на дисульфидную связь происходит сначала гидролиз, затем окисление сульфогидрола и сульфеновых кислот:



Образование сульфеновых кислот может происходить в отсутствие окислителя благодаря внутримолекулярной реакции окисления — восстановления:



Предполагают, что окисление возможно допустить без разрыва дисульфидной связи:

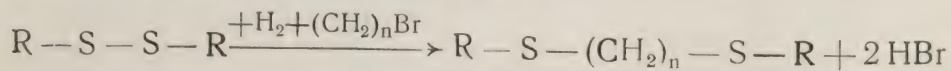


При восстановлении и окислении вновь возникающие группы обладают преимущественно кислотным характером. Поэтому обработка кератина, ослабленного действием восстановителей или окислителей, соединениями, содержащими двухвалентные металлы, способными «сшивать» цепи, должна повысить его прочность.

Прочность кератина может повыситься также после обработки веществами, способными реагировать с $-\text{NH}_2$ -, $-\text{NH}-$ и другими группами, например, формальдегидом, бензохиноном. Подобного рода обработки применялись в ряде исследований, в которых наблюдалось увеличение прочности восстановленных или окисленных кератинов, но разные вещества действовали по-разному. Разрушению кератинов при окислении способствует присутствие в растворе катализаторов, главным образом солей меди и железа. Соли хрома каталитическими окислительными свойствами не обладают.

По исследованиям Н. П. Ивановой, проведенным в МТИЛП, волос, не подвергающийся обработке медными и железными солями, после облучения ультрафиолетовыми лучами сохраняет тот же показатель растворимости в щелочи, что и необлученный; растворимость после облучения волоса, обработанного медной солью концентрации 0,3 г/л, больше вдвое, а волоса, обработанного той же медной солью в присутствии соли железа, втрое.

На изменение свойств кератинов оказывает влияние облучение ультрафиолетовыми лучами. Имеющиеся данные позволяют прийти к выводу, что облучение ультрафиолетовыми лучами ускоряет реакции окисления (под действием окисляющих агентов) и внутримолекулярные окислительно-восстановительные процессы. В последнее время изучается вопрос упрочения кератина (шерсти). При обработке восстановителем с последующим (или одновременным) воздействием дигалогеналкилом наблюдается прочное соединение разрушенных восстановителем дисульфидных связей через углеводородный мостик, по следующей схеме:



Н. Л. Лосева в работе, проведенной в МТИЛП, показала, что обработка волоса формальдегидом, создает в структуре кератина новые, прочные поперечные связи, придающие устойчивость волокнам к химическим, механическим и температурным воздействиям. Улучшение физико-механических свойств волоса после обработки формалином со спиртом или одним формалином при высокой температуре показана в работах В. А. Пчелина и Т. А. Шмелевой [55] и Т. В. Акимовой [56].

Кератины обладают большой устойчивостью к действию ферментов, за исключением фермента моли [4]. Шерсть, восстановленная тиогликолевой кислотой, подвергается действию пищеварительных ферментов. Обработка тиогликолевой кислотой с последующим воздействием дигалогеналкилом, наоборот, создает устойчивость шерсти даже к ферментам моли.

Эластины

Эластины являются, повидимому основной составной частью эластиновых волокон. Подобно коллагенам и кератинам они не

представляют собой веществ со строго определенными свойствами. Свойства эластинов изменяются в зависимости от животного организма, органа, в строении которого они принимают участие, возраста животного и т. д. Элементарный состав эластина: углерод — 54,2%, водород — 7,26%, кислород — 16,8% [5]. Основным свойством эластинов, как показывает их название, является эластичность; в этом отношении они напоминают сваренный коллаген. Поэтому Эстбери [8] предполагает, что эластины можно представить как коллагены, температура сваривания которых ниже обыкновенной. Однако аминокислотный состав эластина (табл. 15) сильно отличается от аминокислотного состава коллагена, поэтому сходство их с точки зрения упруго-пластических свойств может быть объяснено сходством общего плана строения.

Таблица 15

Аминокислоты	Количество в %	Аминокислоты	Количество в %
Гликоколь	29,4	Тирозин	1,6
Аланин	?	Триптофан	0
Валин	15,5*	Пролин	15,2*
Аспарагиновая кислота	0	Оксипролин	2,0
Глютаминовая	?	Лейциновая фракция (лей- цин, н-валин)	30,0
Аргинин	1,0*	Фенилаланин	3,34
Лизин	< 1,0	Серин	—
Гистидин	0	Амидный азот	0,04
Цистин	0,23*		
Метионин	0,38*		

Эластины до последнего времени изучены очень мало. Наиболее твердо установлена большая по сравнению с коллагенами стойкость их по отношению к действию кислот и щелочей и меньшая к действию трипсина; пепсин на эластины не действует. При нагревании в воде они не образуют клея.

Исследования Г. Р. Вольперта [57] показали, что эластиновые волокна при длительном зольении изменяются; эти изменения выявляются при последующей обработке трипсином.

Ретикулины

Ретикулины, повидимому, представляют собой основную составную часть ретикулиновых волокон. Химическая природа ретикулинов окончательно не выяснена. По одним предположениям, они являются белками, близкими к коллагенам, а по другим — к кератинам. По химическим свойствам ретикулины могут быть отнесены или к белкам, стоящим между коллагенами и кератинами, или к окисленным коллагенам.

* Наиболее надежные результаты.

Ретикулины обладают большой устойчивостью к действию горячей воды, растворам кислот и щелочей и к действию трипсина; пепсином разрушаются; сернистый натрий вызывает в ретикулинах глубокие изменения.

По исследованиям А. И. Юдицкой [58] в отношении элементарного и аминокислотного состава ретикулин отличается от коллагена, кератина и эластина; ретикулин содержит: 14,8% азота, около 1,1% серы, 6,6% цистина, а также гистидин и аргинин; не содержит тирозина и цистеина. Наличие цистина, вероятно, придает ретикулину некоторые свойства, сходные со свойствами кератина, например отношение к действию сернистого натрия.

5. ПИГМЕНТЫ ШКУРЫ

Пигменты находятся в мальпигиевом слое, волосе и дерме.

Пигмент мальпигиева слоя представляет собой вещество, свободно лежащее среди его клеток. Этот пигмент относят к меланинам — продуктам окисления тирозина.

Свойства пигмента: не растворяется в 10%-ных растворах соляной и серной кислот, в уксусной кислоте слегка обесцвечивается; концентрированным аммиаком слегка окрашивается в красноватый цвет; 2%-ный раствор соды на пигмент не действует; растворяется 0,5%-ным раствором едкого калия.

Пигмент волоса находится в корковом слое; имеет зернистый вид и свойства, аналогичные свойствам пигментов мальпигиева слоя; окислительно-восстановительные агенты: перекись водорода, хлорная, бромная вода, SO_2 обесцвечивают его.

Пигменты дермы, образующиеся из гемоглобина кровяных шариков, относятся к хромопротеидам. Образование пигмента, вероятно, происходит по схеме — гидролиз гемоглобина с образованием гемосидерина и выделением железа. Со временем гемосидерин переходит в меланосидерин. Гемосидерин и меланосидерин растворимы в 10%-ных растворах соляной и серной кислот; концентрированный аммиак, 2%-ный раствор соды и 0,5%-ный раствор едкого калия на них не действуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Бабакина, Г. Р. Вольперт, М. С. Люксембург, С. А. Павлов, К. С. Кутукова, Технология и товароведение кожевенного сырья, Гизлегпром, 1939.
2. М. А. Рейзман, Топография кожного покрова, Гизлегпром, 1932.
3. Д. Вильсон, Химия кожевенного производства, Гизлегпром, 1932.
4. Под редакцией Н. В. Чернова, Технология кожи, т. 1, Гизлегпром, 1937.
5. Э. Стиасни, Кожевенная химия, Гизлегпром, 1934.
6. Б. А. Кузнецов, Товароведение кожевенного сырья, Заготиздат, 1945.
7. С. А. Павлов, Новое в химии белков шкуры животного, изд. ВНИТОкожобувмех, 1946.

8. Н. В. Чернов, С. А. Павлов, И. М. Лечицкий, И. С. Шестакова, Курс технологии кожи, часть I, Гизлегпром, 1946.
9. А. Б. Румянцев, Микроструктура кожи, Гизлегпром, 1934.
10. А. А. Завадский, Краткий курс кожевенного производства, Гизлегпром, 1932.
11. Н. В. Чернов и В. Е. Котина, Некоторые замечания о белковом составе шкуры, «Легкая промышленность», № 8, 22, 1949.
12. В. Н. Орехович, Кристаллические белки, «Успехи химии», т. XVI, стр. 690, 1947.
13. А. А. Тустановский, О белках кожи, «Биохимия», 12, 285, 1947.
14. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, изд. Академии наук СССР, 1950.
15. В. С. Садиков, Курс биологической химии, Кубуч, 1935.
16. С. А. Павлов, Труды конференции по кожевенной технологии ВНИТОкожобувмех, 1947, стр. 15.
17. М. П. Черников, Аминокислотный состав бычьего проколлагена. Доклады Академии наук СССР, 67, 345, 1949.
18. A. Chibnall, Journ. of the Soc. of Leath. Tr., Chem., стр. 1, 1946.
19. F. Schneider, Collegium. 839, 98, 1940.
20. А. Г. Пасынский, Успехи физико-химического исследования белков, «Успехи химии», XIV, 510, 1945.
21. H. D. Dakin, Journ. of Biol. Chem., 44—499, 1920.
22. J. Beveridge, C. Lucas, J. of Biol. Chem., 155—547, 1944.
23. Н. Д. Зелинский и Н. И. Гаврилов, Современное состояние вопроса о циклической связи аминокислот в молекуле белка, Вестник Московского университета 7, 57, 1947.
24. Н. И. Гаврилов, О строении микромолекулы белка, Ученые записки МГУ, вып. 132, книга VII, 265, 1950.
25. А. Н. Михайлов, Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
26. С. А. Павлов и И. С. Шестакова, Химические реакции, характеризующие качество кожевенного, мехового и овчино-шубного сырья, «Легкая промышленность», № 2, 24, 1947.
27. С. И. Соколов, Структура и механические свойства гелей и волокон, образуемых высокомолекулярными веществами. Известия Академии наук СССР, 1487, 1937.
28. А. Г. Пасынский, Успехи физико-химического исследования белков. «Успехи химии», XIV, 510, 1945.
29. М. С. Резниченко, Строение белков. «Красное знамя», 1936.
30. А. Л. Зайдес и С. Л. Пупко, Электронно-микроскопическое исследование коллагена, Доклады Академии наук СССР, 65, 227, 1949.
31. Н. В. Чернов, Учение о качестве кожи, Гизлегпром, 1939.
32. С. А. Павлов и И. С. Шестакова, К вопросу о поглощении (химическом связывании) кислот и щелочей белками, Труды МТИЛП, II, Гизлегпром, 1941.
33. И. С. Шестакова, Влияние предварительной обработки шкуры на характер действия ферментов, «Легкая промышленность», № 2, 13, 1949.
34. И. С. Шестакова, Действие трипсина, пепсина, концентрата и оризона на коллаген и голье, «Легкая промышленность», № 7, 23, 1949.
35. И. С. Шестакова, Изменения коллагена под действием ферментов. ВНИТОлегпром, Гизлегпром, 1951.
36. Е. Д. Каверзнева и Ю. С. Москова, Физико-химические показатели, характеризующие подготовку голье к дублированию, Сборник работ ЦНИКП, № 7, 1935.
37. Ю. С. Москова, Влияние разных факторов процесса зольения на физико-химическое состояние голье, Сборник работ ЦНИКП, № 9, 36, 1936.
38. А. С. Костенко, Г. А. Арбузов, Ю. С. Москова, Влияние изменения факторов зольных операций на свойства кожи (мостовья), Сборник работ ЦНИКП, № 9, 56, 1936.

39. Е. Д. Каверзнева и Ю. С. Москова, Влияние набухания на свойства готовой кожи, Сборник работ ЦНИКП, № 9, 67, 1936.
40. Ю. С. Москова, Действие панкреатина на коллаген голя, «Кожевенно-обувная промышленность», № 1, 41, 1937.
41. Ю. С. Москова, К действию панкреатина на коллаген голя. Сборник работ ЦНИКП, № 11, 142, 1940.
42. Сборник переводных статей «Коллаген и его изменения в кожевном производстве», Укргизместпром, 1935.
43. Н. В. Чернов, Изменение азота амидов кислот в процессе превращения коллагена в желатину, «Легкая промышленность», № 5—6, 23—24, 1942.
44. С. А. Павлов, Влияние нейтральных солей на белковые вещества шкуры, Труды ВИКП, I, 1938.
45. В. Г. Бабакина, Пути стандартизации процесса мягчения, «Легкая промышленность», № 9, 15, 1949.
46. В. Г. Бабакина, Материалы конференции по отмочно-зольным операциям кожевнного производства. ВНИТОлегпром, Гизлегпром, 1950.
47. А. В. Благовещенский, Протеолитические ферменты, «Успехи биологической химии», XII, 3, 1936.
48. М. С. Резниченко и другие, О дезагрегирующем действии препаратов трипсина, «Биохимия», 3, 102, 1938; О дезагрегации и гидролизе белков пепсином и трипсином, там же, стр. 621, О двух фазах ферментативного протеолиза желатины, там же, 4, 434, 1939; О получении кристаллического препарата, дезагрегирующего белок фермента, там же, 6, 18, 1941.
49. Г. Г. Поварнин и Н. П. Агеев, Температура сваривания как метод определения дубности кож, «Вестник кожевнного синдиката», стр. 15, 1923.
50. С. И. Соколов и Р. И. Фельдман, Изучение устойчивости продуктов дубления желатины и коллагена, «Легкая промышленность», № 6, 20, 1944.
51. С. И. Соколов, О теплостойкости фибриллярных белков, Труды 1 и 2-й конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. Академии наук СССР, стр. 111, 1945.
52. С. А. Павлов и Н. К. Барамбоим, Размол коллагена и его производных, «Коллоидный журнал», т. XI, № 6, 1949.
53. С. А. Павлов, Химия белков шкуры животного. Материалы конференции по отмочно-зольным операциям кожевнного производства, Гизлегпром, стр. 41, 1950.
54. W. Astbury, Chem. Ind., 60, 491, 1941.
55. В. А. Пчелин, Т. А. Шмелева, Физико-механические свойства волоса в процессах обработки меха, Научно-исследовательские труды НИИМП, сборник № 1, стр. 3, Гизлегпром, 1950.
56. Т. В. Акимова, Некоторые изменения свойств волоса овчины при формалиновых обработках, Научно-исследовательские труды НИИМП, сборник № 1, стр. 25, Гизлегпром, 1950.
57. Г. Р. Вольперт, Изменение гистоструктуры дермы в отмочно-зольных процессах, Материалы конференции по отмочно-зольным операциям кожевнного производства, Гизлегпром, стр. 77, 1950.
58. А. И. Юдицкая, Химическое исследование ретикулина, «Биохимия», т. 14, вып. 2, 1949.
59. И. С. Шестакова, Расщепление коллагена, «Легкая промышленность», № 2, 1952.

ОБВОДН

В процессах пригот...
среде, содержащей соли...
обрабатывается в водно...
или щелочной (формал...
висимости от характер...
ненности белков шкур...
составляющих его теор...
ния указанных процесс...
щелочах, кислотах и со...
мы рассмотрим этот пр...

1. ОБВО

В процессе поглощ...
необходимо различать...
механизму, природе...
молекулами белка и в...
Первая стадия...
выделением относительно...
объема системы, бол...
стадии может быть све...
При взаимодейств...
(полярными) группам...
водородной связи.

В процессе взаим...
пами коллагена поте...
хаотически располож...
мают упорядоченное...
веществе. Воду, погл...
коллагена водой г...
незначительным (1 %...
генографические исс...
цепями главных вал...
11 Å, увеличивается...
указывает на связы...
цепей. Предельное...

ОБВОДНЕНИЕ ШКУРЫ И ГОЛЬЯ

В процессах приготовления голья шкура находится в водной среде, содержащей соли, кислоты или щелочи. При дублении голье обрабатывается в водной среде — кислой (растительное дубление) или щелочной (формальдегидное дубление). В этих процессах в зависимости от характера среды происходит изменение степени обводненности белков шкуры. Значение закономерностей этого явления, составляющих его теоретическую основу, очень важно для понимания указанных процессов. Поскольку обводнение в чистой воде, щелочах, кислотах и солях протекает по ряду признаков различно, мы рассмотрим этот процесс отдельно для каждой среды.

1. ОБВОДНЕНИЕ В ЧИСТОЙ ВОДЕ

В процессе поглощения воды абсолютно сухим коллагеном необходимо различать по крайней мере две стадии, отличные по механизму, природе действующих сил и прочности связи между молекулами белка и воды.

Первая стадия поглощения воды характеризуется выделением относительно большого количества тепла, сокращением объема системы, большим давлением набухания. Механизм этой стадии может быть сведен к действию молекулярных сил.

При взаимодействии между молекулами воды и активными (полярными) группами коллагена основная роль принадлежит водородной связи.

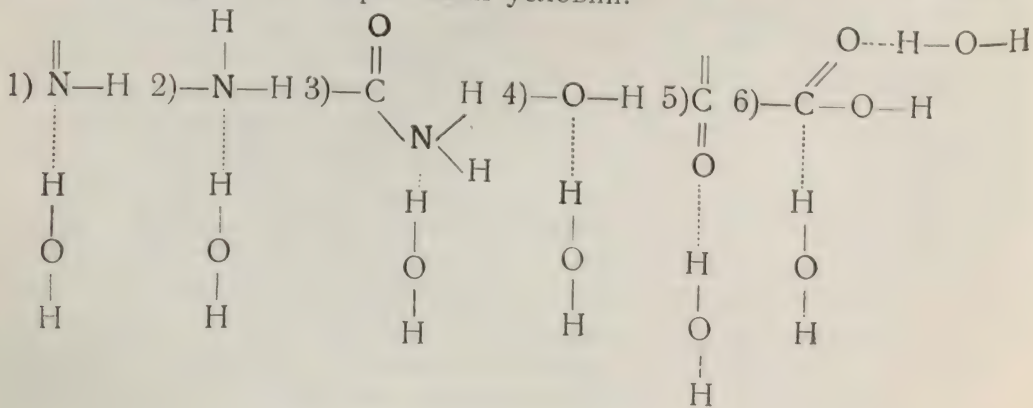
В процессе взаимодействия молекул воды с активными группами коллагена потенциальная энергия системы уменьшается: хаотически расположенные в жидкой фазе молекулы воды занимают упорядоченное, ориентированное положение в набухшем веществе. Воду, поглощаемую в этой стадии обводнения, обычно называют водой гидратации. Изменение размеров волокон коллагена характеризуется сильным увеличением их поперечника и незначительным (1%) увеличением длины. Как показывают рентгенографические исследования А. Л. Зайдес [1], расстояние между цепями главных валентностей в воздушносухом коллагене, равное 11 \AA , увеличивается при набухании в чистой воде до $14,3 \text{ \AA}$, что указывает на связывание воды полярными группами боковых цепей. Предельное увеличение зависит от тех или иных связей

в структуре пространственной решетки, ограничивающей раздвижение цепей (у коллагена прочных поперечных связей). В зависимости от предварительной обработки коллагена это предельное расстояние может несколько изменяться. Периодичность по длине цепи (2,86 Å) остается постоянной и не изменяется при набухании. Что же касается расстояния между цепями в перпендикулярном направлении, равного 4,6 Å, то об изменении его имеются разноречивые мнения. Для коллагена правильнее считать, что вода внедряется между главными цепями в направлении расположения боковых цепей, а расстояние между цепями в перпендикулярном направлении остается постоянным.

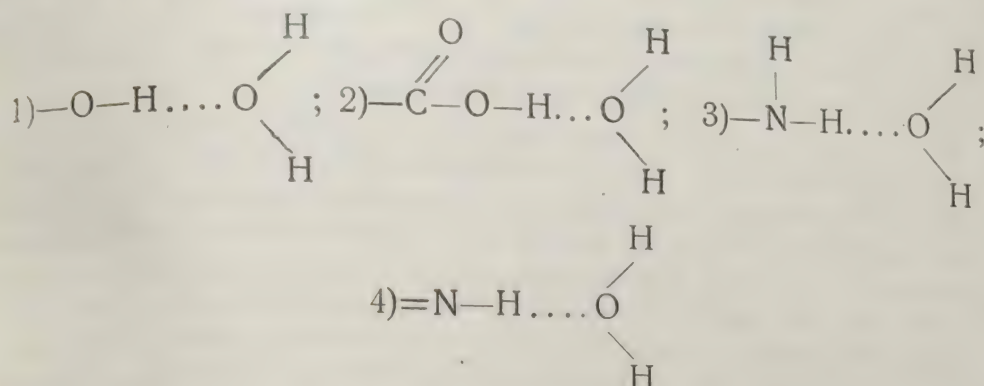
Взаимодействие воды происходит прежде всего с ионизированными группами — NH_3^+ и COO^- . Однако, по некоторым исследованиям, большую роль играют группы —NH— и —CO— в пептидных связях, а также другие полярные группы, например —OH оксипролина.

Здесь происходит ориентация дипольных молекул воды около полярных групп полипептидных цепей, вследствие чего изменяются все свойства воды: ее диэлектрическая постоянная, сжимаемость, способность растворять другие вещества, замерзать при понижении температуры и т. д. В этом взаимодействии значительную роль играют водородные связи, как более энергичные, чем дипольное взаимодействие. При дипольном взаимодействии в отличие от водородных связей количество молекул воды определяется не числом фиксированных и направленных связей, а только пространственными условиями для наиболее плотной упаковки, т. е. соотношением размеров ионогенных групп и молекул воды. Влияние заряда может распространяться не только на первый слой, но и на последующие.

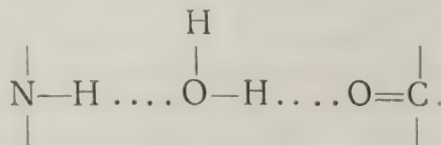
Присоединение воды с образованием водородных связей происходит к карбоксильным, аминным и пептидным, а также и другим полярным группам вследствие взаимодействия атома водорода с атомами N и O. При этом количество молекул присоединенной воды зависит от числа возможных пунктов присоединения, направленности связей и стерических условий.



В образовании водородной связи может участвовать и кислотный атом воды:



Не исключена для некоторых случаев возможность связывания одной и той же молекулы воды с двумя соседними с ней полярными группами:



Описанные выше процессы взаимодействия между водой и активными группами коллагена происходят не только с молекулами воды, расположенными внутри исходных структурных элементов (интрафибрилярно), но и на поверхности более грубых структурных элементов (межфибрилярно). Эту воду, связанную с поверхностью, иногда называют абсорбционной водой. Однако если по топографическому признаку и месту расположения молекул воды можно установить условное различие между этими двумя видами воды, то по природе сил связи, а также вследствие невозможности количественного определения их отдельно вряд ли целесообразно такое подразделение.

По данным А. Г. Пасынского [2] и других исследователей, полярные группы присоединяют следующее количество молекул воды: группа —ОН— две-три; СООН — три-четыре; СО — две; —СОН— две; NH₂ — одну; =NH— две.

На основе этих данных было подсчитано количество связанной воды для желатины. При этом учитывалась поправка на уменьшение пространства вследствие изогнутости цепи (эта изогнутость вызывает сближение группы NH и СО и уменьшает число связанных молекул воды до двух на одну пептидную группу вместо четырех, как вытекает из приведенных выше данных). По этим подсчетам количество связанной воды оказалось равным 33% или около 50 г воды на 100 частей сухой желатины.

Определение количества связанной воды для желатины и коллагена методами теплового эффекта, прессования под давлением

до 1200 кг/см^2 , определения объема нерастворяющей воды дало величины от 42 до 52 г на 100 г сухого белка желатины и от 28 до 50 г для препаратов коллагена. С. А. Павловым и И. С. Шестаковой [4] было доказано, что количество связанной воды зависит от метода получения препарата коллагена.

Вторая стадия поглощения воды коллагеном характеризуется тем, что эффект, сопровождающий обводнение, очень мал (возможен даже отрицательный тепловой эффект). Проникновение молекул воды в этой стадии происходит не под действием сил притяжения (как было в первой стадии), а вследствие молекулярно-кинетического движения молекул; в результате в системе возникает равномерное распределение молекул воды между молекулами набухающего вещества как соответствующее более вероятному состоянию. Воду, поглощаемую в этой стадии обводнения, можно назвать осмотически поглощенной.

Ю. Л. Кавказов [3] считает, что заполнение пустот коллагеновой ткани происходит либо благодаря конденсации, либо вследствие капиллярного всасывания в результате смачивания водой стенок капилляров и действия поверхностных сил. Однако, если процесс капиллярной конденсации и влияет на изменение содержания влаги при сушке и увлажнении кожи, то он не может объяснить полное внедрение в шкуру той части воды, которая не является водой гидратации (вода набухания).

Как уже было указано, процесс обводнения сопровождается выделением тепла, количество которого составляет от 28 до 68,8 кал на 1 г сухого коллагена [4]; это тепло выделяется до поглощения определенного количества воды (в пределах от 28 до 52 г на 100 г сухого коллагена). При поглощении первых порций воды происходит большое выделение тепла, которое затем уменьшается. Полное поглощение воды достигает 250 г на 100 г сухого коллагена; избыточное против указанных пределов количество воды поглощается без теплового эффекта.

Степень обводнения, т. е. количество воды, поглощенное коллагеном в момент достигнутого равновесия, зависит от температуры. С повышением температуры степень обводнения уменьшается.

Скорость обводнения — время, необходимое для достижения степени обводнения, соответствующей данной температуре, с повышением температуры увеличивается.

2. ОБВОДНЕНИЕ В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

При погружении обводненной в чистой воде шкуры или голья в растворы кислот и щелочей происходит дальнейшее поглощение воды. Обводнение в щелочной и кислой среде в кожевенном производстве называется **нажором**.

Взаимодействие растворов кислот и щелочей с коллагеном сопровождается связыванием их с основными или кислотными группами боковых цепей коллагена.

Так как эти группы принадлежат различным аминокислотным остаткам, то количество связанной кислоты или щелочи зависит от pH среды и от количества этих веществ на единицу белка. Зависимость от количества щелочи или кислоты имеет значение до определенного предела, после которого остается только влияние pH. Предел зависит от характера препарата коллагена и колеб-

лется для кислоты от $42 \cdot 10^{-5}$ до $130 \cdot 10^{-5}$, для щелочи от $27 \cdot 10^{-5}$ до $130 \cdot 10^{-5}$ эквивалента на 1 г сухого коллагена. Изменение нажора в зависимости от pH среды показано на рис. 32.

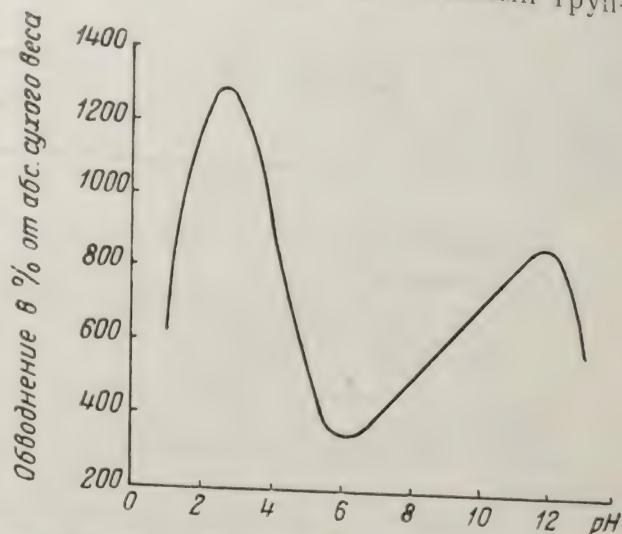


Рис. 32. Нажор дермы козлятины в зависимости от pH среды

ОБВОДНЕНИЕ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Обводнение в кислой среде характеризуется изменением всех размеров волокна: при увеличении поперечника значительно сокращается длина, причем сокращению волокна предшествует расщепление его на фибриллы. Уменьшение длины коллагенового волокна в 0,01н. растворе HCl достигает 14,8%.

По данным А. Н. Михайлова [5], общая обводненность сухой дермы увеличивается от 200% в изоэлектрическом состоянии до 400—1000% в состоянии нажора (в зависимости от вида кислоты). В результате нажора модуль упругости голья также возрастает в 2—5 раз. Одновременно увеличивается количество воды, которая не удаляется при давлении около 10 атм в течение 5 мин. Влияние кислого нажора на общую обводненность дермы и количество воды, не поддающейся отжатию, по работе Г. А. Арбузова [6] характеризуется данными, приведенными в табл. 16 (стр. 134).

При усиленном нажоре в процессе действия кислот на коллаген в нем происходят значительные напряжения, ослабляющие связи, которые препятствуют изменению размеров волокна при анизотропном набухании (электровалентные и водородные). В дальнейшем при увеличении концентрации кислоты под действием водородных ионов может произойти разрушение поперечных ковалентных

Таблица 16

Характеристика дермы	Количество воды на 100 г сухого вещества в г		
	общее	после отжата	разность
Нейтральная	165	89	76
Обработанная:			
HCl (pH — 1,4)	321	203	113
H ₂ SO ₄ (pH — 0,85)	267	180	87

связей (разрыхление) и разрыв молекулярных цепей по их длине (распад).

Выделение тепла при внесении в кислый раствор коллагена, уже обводненного в чистой воде, ничтожно.

Рентгенографическое исследование, проведенное С. И. Соколовым и И. И. Соколовым, показало, что при обработке желатины 5 %-ными растворами серной или фосфорной кислоты происходит сильное изменение рентгенограммы; для волокон же сухожилия, обработанных серной кислотой, рентгенограмма оказалась мало измененной, изменили свою форму лишь интерференционные пятна расстояний в направлении боковых цепей (10—11 Å), что указывает на изменение характера ориентации цепей. Кислота в малом количестве, соединяясь с коллагеном, почти не изменяет его структуры, т. е. конфигурации отдельных главных цепей и их взаимной координации. Исследования А. Л. Зайдес [7] препаратов сырья, обработанного HCl, показали, что поперечная полосатость (правильное чередование светлых и темных зон), характерная особенность протофибрилл, обнаруживаемая с помощью электронного микроскопа, остается; на сырье же, обработанном уксусной кислотой с 0,01 н. концентрацией, она частично исчезает и при обработке 1 н. раствором уксусной кислоты исчезает полностью. При обработке уксусной кислотой волокна сильно набухают, обводнение дермы в состоянии нажора достигает 600 г воды на 100 г сухого вещества.

Аналогично уксусной кислоте действуют на нажор коллагена и другие органические кислоты (муравьиная, молочная). Увеличение степени нажора в органических кислотах обусловливается разделением структурных элементов дермы и возможно действием не ионов, а недиссоциированных молекул.

В кислой среде максимум обводнения и увеличения объема коллагена совпадает с максимумом поглощения кислоты; после этого при дальнейшем увеличении концентрации кислоты обводнение и объем начинают уменьшаться. Опадение нажора при избытке

кислоты, выходящей за пределы растворимости, приводит к денатурации. На сушесть от действия ионов в системе. По одним из гидратации белка ученым — Вильямс не зависит от pH. Некоторые исследователи считают, что ионного поглощения в ней к зарядному. Более полно я объясняет теория П. явление в математическом представлении. 1. Кислоты и коллаген и желатин. 2. В соединении кислоты или щелочи в подвижном равновесии количество кислоты от pH среды. 3. Образовавшиеся аннон, связанный второе в случае п анион или катион. 4. В силу равновесия определений подвижных. Математический рах, данное Прок. При погружении диффузия кислот иона кислоты в м. В фазе белков той по типу ам. Согласно п. 3 эти Концентрация анионирования кислоты, согласно п. 4, свободной кислоты образуют количество будет: ионов в Доннана определ

кислоты является суммарным результатом уменьшения числа диссоциированных групп белка и уменьшения неравномерности распределения ионов в системе.

На сущность обводнения в кислой среде существует ряд взглядов. По одним из них это явление объясняется изменением степени гидратации белка при разном рН среды. Однако работы советских ученых — Винецкой и других [8] — показали, что гидратация белка не зависит от рН среды.

Некоторые исследователи, придерживаясь точки зрения адсорбционного поглощения кислоты белком, сводят явление набухания в ней к зарядному и разрыхляющему набуханию.

Более полно явление набухания в кислой и щелочной среде объясняет теория Проктера-Вильсона, позволяющая представить это явление в математической форме. В основе этой теории лежат следующие представления:

1. Кислоты и щелочи образуют химическое соединение с коллагеном и желатиной.

2. В соединение вступает только одна часть проникшей в белок кислоты или щелочи, другая часть остается свободной, находясь в подвижном равновесии с частью, вступившей в реакцию; при этом количество кислоты и щелочи, вступившей в соединение, зависит от рН среды.

3. Образовавшееся соединение ионизирует на катион или анион, связанный со структурой белка (первое в случае кислоты, второе в случае щелочи) и потому неподвижный и подвижный анион или катион.

4. В силу неподвижности катиона или аниона состояние равновесия определяется положением Доннана о равенстве концентраций подвижных ионов.

Математическое выражение явления набухания в кислых растворах, данное Проктером-Вильсоном, состоит в следующем.

При погружении белка в раствор кислоты будет происходить диффузия кислоты в фазу белка. Пусть концентрация водорода и иона кислоты в момент установившегося равновесия будет равна x .

В фазе белка образуется соединение аминокрупп белка с кислотой по типу аммонийных солей RNH_3X (где X — анион кислоты). Согласно п. 3 это соединение диссоциирует на RNH_3^+ и анион X . Концентрация аниона X равна концентрации вступившей в соединение кислоты, которую обозначаем через z .

Согласно п. 2 в фазе белка имеется свободная кислота, диссоциированная на ионы водорода и ионы кислоты (концентрация свободной кислоты ионов водорода и ионов кислоты равна y). Таким образом количество способных к передвижению ионов в фазе белка будет: ионов водорода — y ; анионов кислоты — $y + z$. Положение Доннана определяет момент равновесия равенством произведений

ионов, способных к передвижению; это значит, что в момент равновесия должно быть:

$$xx = y(y + z) \text{ или } x^2 = y(y + z). \quad (1)$$

Осмотическое давление во внешнем растворе и в фазе белка пропорционально сумме подвижных ионов, т. е. пропорционально

$$2x \text{ и } 2y + z.$$

Равенство первое геометрически выражает площадь квадрата и равновеликую ему площадь прямоугольника. Значения $2x$ и $2y + z$ геометрически представляют полупериметры квадрата и прямоугольника.

Так как периметр квадрата меньше периметра равновеликого ему по площади прямоугольника, $2x < 2y + z$ и, следовательно, осмотическое давление в фазе белка больше, чем во внешнем растворе. Избыток осмотического давления вызывает увеличение объема белка. Этому увеличению противодействуют упругие силы, развивающиеся в структуре белка при изменении объема.

Избыток осмотического давления e в момент равновесия равен:

$$e = 2y + z - 2x. \quad (2)$$

Допуская, что деформация увеличения объема белка подчиняется закону Гука, Вильсон ввел равенство:

$$e = cV, \quad (3)$$

где c — модуль упругости белка, величина которого принята Вильсоном постоянной, а V — увеличение объема белка.

Решая совместно уравнения (1) и (2), можно, исключив величину y , вывести следующее равенство:

$$e = \sqrt{4x^2 + z^2} - 2x = 2x \left(\sqrt{1 + \frac{z^2}{4x^2}} - 1 \right). \quad (4)$$

Величина z , которая определяется числом кислотных и основных групп в белке, по мере увеличения концентрации кислоты в растворе вначале увеличивается, что приводит к увеличению e , т. е. набуханию дермы. После достижения полного связывания основных групп (при добавлении кислоты) или карбоксильных (при добавлении щелочи) величина z становится постоянной. С этого момента при дальнейшем увеличении концентрации кислоты (т. е. увеличении x) уменьшается величина e , а следовательно, и набухание.

В случае двухосновных кислот при концентрации ионов водорода x , и, согласно предыдущему обозначению, концентрация двух-

значного аниона будет $\frac{x}{2}$ и $\frac{y}{2}$, а количество образовавшихся ионов белка $\frac{z}{2}$. Уравнение Доннана в этом случае примет следующий вид:

$$\frac{x}{2} x = \left(\frac{y}{2} + \frac{z}{2} \right) y$$

или

$$e_1 = y + \frac{y+z}{2} - \left(x + \frac{x}{2} \right) = \frac{3y+z-3x}{2}.$$

Сопоставляя e_1 с e для одноосновных кислот, получим:

$$e - e_1 = \frac{y+z-x}{2},$$

т. е. нажор в этом случае будет меньше, чем в одноосновных кислотах, что и наблюдается в действительности.

Однако величина нажора в одноосновных кислотах при одном и том же значении рН зависит от природы кислоты и отклоняется от вычисленной по уравнению Доннана. Эти отклонения в случае слабых кислот, по Н. В. Чернову [9], могут быть объяснены действием кислоты, разделяющим структурные элементы, вследствие чего изменяется модуль упругости белка.

Так как упругие свойства набухающего коллагена не следуют в точности закону Гука, то необходимо признать, что формулы, выведенные Проктером—Вильсоном, не могут претендовать на строгое количественное соответствие опытным данным. Экспериментальная проверка применимости уравнения (1) к золям и студням желатины, проведенная О. В. Матвеевой и А. Н. Михайловым [5], показала очень хорошее совпадение величин y и z , вычисленных и наблюдаемых.

Что же касается применимости уравнения (1) к дерме, то приближенное совпадение величин y и z было получено лишь в тех случаях, когда в системе находился избыток кислоты.

На основе количественной проверки осмотической теории нажора О. В. Матвеева и А. Н. Михайлов доказали, что осмотическое давление в дерме много меньше суммарного давления, под влиянием которого происходит нажор. Учитывая отрицательный температурный коэффициент нажора, укорачивание пучков дермы и другие факторы, которые нельзя объяснить с точки зрения осмотической теории, они пришли к выводу, что нажор дермы обусловлен не только осмотическими, но и электростатическими силами.

При обводнении дермы в растворе кислоты или щелочи, кроме осмотических явлений, происходит подавление заряда карбоксильных или основных групп боковых цепей белка.

При этом вместо компенсированных зарядов кислотных и основных групп белка в структуре сохраняются лишь заряды одного знака. При образовании в структуре дермы одноименных зарядов молекулы воды, имеющие дипольный характер, вступают в дополнительное взаимодействие с заряженными центрами белка вследствие притяжения диполей воды электростатическими силами ионов белка.

Между зарядами одного знака происходит электрическое отталкивание, в результате чего полипептидные цепи деформируются, увеличивается толщина пучков коллагена и уменьшается их длина.

Таким образом, нажор — обводнение в кислой или щелочной среде происходит под влиянием суммарного эффекта осмотического и электростатического факторов, которые во многих случаях действуют в одном и том же направлении. Осмотическая и электростатическая трактовки явлений нажора не исключают друг друга, а взаимно дополняют. Кроме того, при набухании в слабых кислотах необходимо учитывать разделение структурных элементов коллагена.

ОБВОДНЕНИЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Явление обводнения в растворах щелочей и в растворах кислот имеет много общего. Набухание в растворах как щелочей, так и кислот сопровождается сокращением длины волокна.

Рентгенографическое исследование волокон коллагена сухожилия, обработанных 2%-ным раствором NaOH, показывает размытые интерференции, аналогичные возникающим при действии серной кислоты, т.е. изменение в направлении боковых цепей. Малые количества щелочи, соединяясь с белком, почти не изменяют его структуры в смысле конфигурации молекул и их взаимной координации. Поперечная полосатость протофибрилл коллагена при обработке раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ остается в течение 2 мес., и лишь с увеличением обработки до 2 лет она исчезает, причем волокна сильно набухают [7].

Максимум нажора в растворах как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так и NH_4OH также связан с максимумом поглощения щелочи, но величина его меньше, чем в кислоте.

Максимум набухания коллагена парной шкуры соответствует $\text{pH} = 12$, пресносухой — $\text{pH} = 12,5$. По данным Е. Д. Каверзневой и Ю. С. Московской [10], общая обводненность дермы при концентрации щелочи 5 г/л в течение 8 дней достигает в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 246% от веса сухого коллагена, NaOH — 270%. Количество остающейся (связанной) воды после отжатия составляет при обработке $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 202%, в NaOH — 236%. Нажор в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH характеризуется тем, что в первом случае происходит расщепление волокон на фибриллы и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поглощается в большей степени, чем NaOH.

По способу
быть раство-
NaOH > NH₄OH
Степень нажора
основных, в
сти осмотиче-
ствии двухос-
дермы, мень-
белка с де-
основными.

3.
При пер-
его достигло
как количест-
С. А. Павлов
солеобразных
разбавленных
нием по пер-
более концен-

Исследо-
ионов из бо-
что с увели-
кальция и х-
ксируется де-

Из ряд-
и CNS-; из-
фиксируются
ковых цепей

По умень-
и желатин-
ственно их
тации.

В отно-
расположит

Анион

Катион

Взаимо-
поляризую-
тельна, то

По способности вызывать нажор различные щелочи могут быть расположены в следующие ряды: одноосновные — $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{NH}_4\text{OH}$; двухосновные — $\text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{Sr}(\text{OH})_2 > \text{Ca}(\text{OH})_2$. Степень нажора в двухосновных щелочах меньше, чем в одноосновных, вследствие уменьшения в первом случае интенсивности осмотического и электростатического фактора. В присутствии двухосновных электролитов меньше избыток ионов внутри дермы, меньше константа диссоциации солеобразного соединения белка с двухосновными катионами по сравнению с одноосновными.

3. ОБВОДНЕНИЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

При перенесении коллагена из чистой воды, где обводнение его достигло максимума, в раствор солей происходят изменения как количества содержащейся в нем воды, так и объема его. С. А. Павлов объясняет действие нейтральных солей образованием солеобразных соединений по $-\text{COOH}$ - и $-\text{NH}_2$ -группам в случае разбавленных растворов (до 2 молей) и дополнительным связыванием по пептидным группам при обработке волокнистых белков более концентрированными растворами (выше 2 молей).

Исследованием методом прессования поглощения коллагеном ионов из более концентрированных растворов солей установлено, что с увеличением концентрации связывание дермой хлористого кальция и хлористого калия увеличивается; при этом CaCl_2 фиксируется дермой в значительно больших количествах, чем KCl .

Из ряда анионов особенно сильно поглощаются дермой J^- и CNS^- ; из ряда катионов: Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Li^+ , эти ионы фиксируются не только карбоксильными и аминными группами боковых цепей коллагена, но также и группами $-\text{OH}$ и $-\text{CO}-\text{NH}$.

По уменьшающейся способности вызывать набухание коллагена и желатины нейтральные соли можно расположить в ряды соответственно их положению в лиотропном ряду, т. е. по степени гидратации.

В отношении действия на коллаген нейтральные соли можно расположить в следующие ряды:

Анионы — $\text{CNS}' > \text{J}' > \text{NO}_2' > \text{Br}' > \text{Cl}' > \text{ацетат} > \text{SO}_4''$;

Катионы — $\text{Ca}^{++} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$.

Взаимодействие катионов и анионов с водой определяется их поляризующей способностью. Так как у анионов она незначительна, то гидратация их меньше гидратации катионов.

При набухании в солевых растворах наблюдается значительное разрыхление коллагена. Влияние аниона на растворение желатины характеризуется следующими данными, где показана приблизительная концентрация, необходимая для перевода желатины в раствор.

Соли	Концентрация
NaCNS	2 н.
NaClO ₃	н.
NaNO ₃	2 н.
NaCl	4 н.

В отношении влияния на набухание коллагена и желатины и температуру сваривания нейтральные соли можно подразделить на три группы.

К первой группе относятся роданаты, иодиды, соли бария, кальция и магния. Эти соли вызывают сильное набухание коллагена и желатины при всех концентрациях; при этом происходят сильное укорачивание и утолщение коллагеновых пучков и резкое понижение температуры сваривания. Набухание дермы в 1 н. растворе KCNS составляет 286% от веса сухого коллагена.

Типичным представителем солей второй группы является хлористый натрий. При низких концентрациях соли этой группы вызывают незначительное набухание, при больших концентрациях — небольшое обезвоживание и некоторое повышение температуры сваривания. Набухание дермы в 1 н. растворе NaCl составляет около 220% от веса сухого коллагена.

К третьей группе относятся соли, обладающие обезвоживающими (высаливающими) свойствами. Типичным представителем их являются сульфаты. Обезвоживание дермы концентрированными растворами солей данной группы сопровождается повышением температуры сваривания. Обезвоживание дермы этими солями способствует формированию ее объема, уменьшению деформируемости (слипаемости) и увеличению радиуса пор. При обработке обводненной дермы 2 н. растворами солей этой группы объем ее уменьшается на 14—17%.

Нажор в растворах солей происходит вследствие увеличения зарядного эффекта в результате фиксации ионов солей полярными группами боковых цепей.

4. ОБВОДНЕНИЕ В СМЕСЯХ НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

Обводнение коллагена как в смесях нейтральных солей, так и в смесях кислот и щелочей с нейтральными солями оказывает специфическое действие на дерму; оно имеет большое практи-

ческое значение для ее, а также результатов. В отношении шкуры А. Н. Мих. нейтральных солей. К первой группе относятся слабые, обладающие низкой температурой этой смеси из солей. Вторую группу составляют слабые, способные к свариванию при температуре сваривания этой смеси также из солей. К третьей группе относятся соли, вызывающие сильное набухание, и соль, обладающая способностью или слабостью понижать температуру сваривания [BaCl₂ + NaCl]. В солевых смесях этот эффект проявляется в способности увеличивать температуру сваривания, подавляя ионы (CNS⁻), повышая общую температуру. Четвертую группу составляют соли, вызывающие набухание (например, при сваривании этого типа смеси и смеси третьего типа). Прибавление солей вызывает химическое взаимодействие первоначальной смеси и объема; известной концентрации и объема; затем содержание солей. Исследования показали, что при pH = 4,6) NaCl нейтральной реакцией.

ческое значение как средство для обезвоживания и формирования ее, а также регулирования процесса набухания.

В отношении специфического действия на дерму животной шкуры А. Н. Михайлов [5] подразделяет важнейшие смеси нейтральных солей на четыре группы.

К первой группе относится солевая смесь, содержащая соли, обладающие слабой способностью увеличивать набухание и понижать температуру сваривания (например, $KCl + NaCl$). Действие этой смеси мало отличается от суммарного действия каждой из солей.

Вторую группу составляет смесь, состоящая из соли, обладающей слабой способностью увеличивать набухание и понижать температуру сваривания, и соли, отличающейся хорошей обезвоживающей способностью [например, $NaCl + (NH_4)_2SO_4$]. Действие этой смеси также складывается из суммарного действия каждой из солей.

К третьей группе относится смесь, содержащая соль, способную вызывать сильное набухание и понижать температуру сваривания, и соль, обладающую хорошей обезвоживающей способностью или слабой способностью увеличивать набухание и понижать температуру сваривания [например, $CaCl_2 + (NH_4)_2SO_4$; $BaCl_2 + NaCl$].

В солевых смесях этого типа проявляется эффект «антагонизма». Этот эффект заключается в том, что соли, не обладающие способностью увеличивать набухание и понижать температуру сваривания, подавляют эффект действия солей, содержащих активные ионы (CNS' , Ba^{++}), устранением зарядного эффекта вследствие повышения общей концентрации ионов в растворе.

Четвертую группу составляет смесь, содержащая соли, способные вызывать сильное набухание и понижать температуру сваривания (например, $KCNS + CaCl_2$; $KCNS + KJ$). Некоторые смеси этого типа вызывают примерно тот же эффект антагонизма, что и смеси третьего типа.

Прибавление нейтральных солей к растворам кислот или щелочей вызывает понижение набухания при условии отсутствия химического взаимодействия между компонентами. По отношению к первоначальному содержанию воды в белке такие смеси до известной концентрации соли вызывают увеличение его обводнения и объема; по мере возрастания количества соли уменьшается объем, а затем и обводнение, даже по сравнению с первоначальным содержанием воды и белка.

Исследование влияния нейтральных солей на кислотное набухание белков в зависимости от pH раствора и концентрации соли показало следующее: в изoeлектрической области (при $pH = 4,6$) $NaCl$ вызывает повышение набухания; в области нейтральной реакции ($pH = 6-8$) при концентрации меньше 0,1 н. —

понижение, а при концентрации выше 0,1 н. до 2 н. — повышение набухания; в кислой области (при pH, меньшем 4,5) происходит только понижение набухания, а при концентрации NaCl более 10 н. оно понижается до степени, меньшей, чем степень набухания в чистой воде.

Взаимное влияние смеси кислот с нейтральными солями аналогично действию смеси нейтральных солей и может быть различным в зависимости от характера ионов. Иногда наблюдается аддитивное действие, т.е. представляющее среднее между действием одного и другого иона; в других случаях наблюдается антагонистическое действие, когда эффект влияния одного из ионов поглощается в большей или меньшей степени обратным влиянием другого. Иллюстрацией этого положения может служить табл. 17, где показано взаимное действие электролитов [11].

Таблица 17

Концентрация в молях		Набухание в %	Действие	Концентрация в молях		Набухание в %	Действие
HCl	NaCl			HCl	CaCl ₂		
0,005	0	100,0	—	0,005	0	100	—
0	1	31,5	—	0	1	37,0	Аддитивное
0,0025	0,5	29,0	Антагонистическое	0,0025	0,5	37,5	—

Сочетание HCl с NaCl — солью, обладающей слабой способностью увеличивать набухание и понижать температуру сваривания, должно оказать антагонистическое действие, сочетание HCl с CaCl₂ — солью, вызывающей сильное набухание и понижение температуры сваривания, — действие аддитивное, что можно наблюдать в табл. 17.

В соответствии с теорией кислотного набухания уменьшение набухания в смеси кислот и солей объясняется уменьшением интенсивности осмотического и электростатического факторов напора.

Уменьшение осмотического фактора происходит вследствие увеличения концентрации ионов во внешнем растворе, а уменьшение фактора электростатического — подавлением заряда основных групп белка в присутствии избытка анионов.

В щелочной среде зарядное набухание уменьшается под влиянием катиона. Вследствие того, что в щелочной среде разделяющий структурные элементы эффект значительно больше, чем в кислой, влияние соли на степень набухания не очень значительно.

Обезвоживающее действие солей и кислотно-солевых растворов при обработке дермы проявляется в незначительном снижении степени набухания (объема и веса) и увеличении радиуса межпучковых промежутков; благодаря этому уменьшается склеивае-

мость внутренних
соединений
объем дубления
в обработке меха

А. А. Зайд
дубления и набухания
соединений. Гизлегпром.
2. А. Г. Павлов
ный журнал. VIII. 53
3. Ю. Л. Кавк
4. С. А. Павл
«Коллоидный журнал»
5. А. Н. Мих
Гизлегпром. 1940.
6. Г. А. Арбу
фузию и связывание
№ 6. Гизлегпром. 1938
7. А. Л. Зайд
микроскопа, Доклады
8. Е. Я. Вине
бот ЦНИКП, № 2. Г.
9. Н. В. Черн
10. Е. Д. Каве
свойства готовой кожи
11. Э. Стнаш

мость внутренней поверхности дермы и теряется способность ее съеживаться (способность усадки) при высушивании (формирование объема дермы); последнее обстоятельство имеет важное значение в производстве солевой сыромяти и при кислотно-солевой обработке меха.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Зайдес, Исследование изменений структуры коллагена при дублении и набухании, Сборник «Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления», Гизлегпром, стр. 138, 1941.
2. А. Г. Пасынский, Влияние pH на гидратацию желатины, «Коллоидный журнал», VIII, 53, 1946.
3. Ю. Л. Кавказов, Взаимодействие кожи с влагой, Гизлегпром, 1951.
4. С. А. Павлов и И. С. Шестакова, О гидратации коллагена, «Коллоидный журнал», VII, 3, 265, 1941.
5. А. Н. Михайлов, Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
6. Г. А. Арбузов, Влияние пикеля и различных соединений на диффузию и связывание сульфитцеллюлозных танидов, Сборник работ ЦНИКП, № 6, Гизлегпром, 1936.
7. А. Л. Зайдес, Исследование коллагена с помощью электронного микроскопа, Доклады Академии наук СССР, 65—227, 1949.
8. Е. Я. Винецкая, Гидратация желатины и коллагена, Сборник работ ЦНИКП, № 2, Гизлегпром, 1934.
9. Н. В. Чернов, Технология кожи, т. I, стр. 84, Гизлегпром, 1937.
10. Е. Д. Каверзнева и Ю. С. Москова, Влияние набухания на свойства готовой кожи, Сборник работ ЦНИКП, № 9, стр. 86, Гизлегпром, 1936.
11. Э. Стиасни, Кожевенная химия, Гизлегпром, 1934.

КОЖА и ЕЕ СВОЙСТВА

1. ВИДЫ КОЖИ

Кожа находит широкое применение в народном хозяйстве. В связи с разнообразным назначением кожи к ней предъявляются весьма многочисленные требования, которые иногда противоположны друг другу: от одних кож требуется большая тягучесть и мягкость, от других — большая жесткость, и т. п.

По назначению согласно ГОСТ 2507—44 различают четыре класса кож: 1) кожи для обуви, 2) шорно-седельные, 3) технические и 4) одежно-галантерейные. Внутри каждого класса кожи разделяются на группы в соответствии с более узким назначением.

Так, например, кожи для обуви делятся на две группы: 1) кожи для низа обуви и 2) кожи для верха обуви.

В первой группе, в зависимости от методов крепления деталей низа обуви (подошвы, стельки, подметки) к деталям верха, различают кожи: для винтово-шпильных и для ниточно-клеевых методов крепления.

Во второй группе имеются две разновидности: кожи для тяжелой и кожи для легкой обуви.

Шорно-седельные кожи разделяются также на две группы: 1) кожи для шорно-седельных изделий, для людского и конского снаряжения и 2) сыромятные, идущие главным образом для изготовления деталей упряжи; первые имеют несколько разновидностей: кожи для крыльев и сидений к седлам; для деталей людского снаряжения; для путлиц к седлам; для деталей конского снаряжения (ремни, входящие в комплект седла, стенки переметных сумок заднего вьюка) и шорно-седельная юфта, употребляемая для деталей людского снаряжения, конского снаряжения и других, требующих большой мягкости кожи (потниковые крыши, кобуры переднего вьюка, хомутины, покрывки хомута и т. д.). Кожи сыромятные разделяются на кожи для ремней, гужей и сшивку.

Технические кожи имеют три группы: кожи 1) для приводных ремней, 2) для деталей машин и 3) для различных технических целей.

Для приводных ремней применяют один вид кожи, называемый ремневым чепраком.

Кожи для обуви
стей: для обуви и
сучильных ремней и
шин: муфтовку для
машин и сучильных
для муфточек к протезам
валичную к валикам те
Из кож, применяемых
для протезов и муфточек
тов, замшу техническую
Одежно-галантерейные
1) кожи для одежды
Кроме указанной
их по видам сырья, и
ния, по конфигурации
теру отделки.
Ниже дано краткое

Кожей для низа
рикат, употребляемой

Кожи для низа
(ГОСТ 461—43) выра
в виде чепраков, вор
вают сходами), а та
телей, применяемых
тительного и хром-р

По толщине в
разделяются на ше
Толщина кожи 6-й
3,0 мм в огузочной
более; разница тол
0,5 мм.

Стандартно
на правой стороне
точку находят пос
кожи. Например, в
сечения двух лин
200 мм от хребто
нижнего края кож

Кожи для кож
(ГОСТ 1010—41)
хромового дублен
крупного рогатог
верблюдов, свине

Кожи для деталей машин различают следующих разновидностей: для гонков и погонялочных ремней ткацких станков; для сучильных рукавов и делительных ремешков кардочесальных машин; муфтовую для транспортеров и прокладок машин и сучильных муфт; для валов хлопкоочистительных машин; для муфточек к приборам высокой вытяжки прядильных машин; валичную к валикам текстильных машин; для манжет и прокладок.

Из кож, применяемых для технических целей, различают кожи для протезов и музыкальных инструментов, для оклейки аппаратов, замшу техническую и лайку ворсовую (протезную).

Одежно-галантерейные кожи подразделяются на две группы: 1) кожи для одежды и 2) галантерейные.

Кроме указанной классификации кож существует деление их по видам сырья, из которого они выработаны, по видам дублирования, по конфигурации, по толщине и площади, по способу и характеру отделки.

Ниже дано краткое описание кож разных видов (по группам).

КОЖИ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ

Кожей для низа обуви называется жесткий кожевенный фабрикат, употребляемый на подошвенные и стелечные детали.

Кожи для низа обуви винтово-шпильных методов крепления (ГОСТ 461—43) вырабатывают из шкур крупного рогатого скота в виде чепраков, воротков и пол (воротки и полы обычно называют сходами), а также из конских хазов. В зависимости от дубителей, применяемых для выработки этих кож, различают кожи растительного и хром-растительного дублирования.

По толщине в стандартной точке кожи из чепраков и хазов разделяются на шесть категорий, кожи из сходов — на четыре. Толщина кожи 6-й категории нормируется в пределах от 2,5 до 3,0 мм в огузочной части чепрака, кожи 1-й категории — 5 мм и более; разница толщины кож двух смежных категорий составляет 0,5 мм.

Стандартной точкой называется определенный участок на правой стороне кожи. Для кож различной конфигурации эту точку находят посредством соответствующих промеров площади кожи. Например, в чепраках стандартная точка находится на пересечении двух линий, из которых одна проходит на расстоянии 200 мм от хребтовой линии, а другая — на расстоянии 250 мм от нижнего края кожи.

Кожи для низа обуви ниточно-клеевых методов крепления (ГОСТ 1010—41) различают растительного, хром-растительного и хромового дублирования. Они могут вырабатываться не только из шкур крупного рогатого скота и конских хазов, но также из шкур верблюдов, свиней и морского зверя в виде целых кож и полукож;

по толщине эти кожи в сходах делят на четыре категории, а в чепраках, целых кожах и полукожах — на шесть (сходы винтово-шпилечного и ниточно-клевого методов крепления объединены ГОСТ 1903—42).

Подошвенные кожи должны хорошо противостоять деформациям сжатия и изгиба, а также истиранию, возникающим при эксплуатации обуви как в сухих, так и во влажных условиях носки. Существенным свойством, необходимым для этих кож, является сохранение линейных размеров при увлажнении и последующем высушивании. Кроме того, для подошвенных кож требуются такие свойства, которые давали бы возможность получить прочное прикрепление подошвы и ровный, хорошо принимающий полировку торцевой срез. Однако, в зависимости от метода крепления, свойства подошвенных кож должны иметь некоторые различия. Например, от кожи для ниточных методов крепления (рантовой, прошивной) требуется меньшая жесткость и большая пластичность по сравнению с кожами деревянно-шпилечного и винтового методов крепления, иначе пошивка обуви будет затруднена; в процессе эксплуатации излишняя жесткость вызывает быстрое перетиравание нитки. Одновременно с этим компактность волокнистой структуры кожи должна быть такой, чтобы подошва хорошо держалась после перетирания стежков, лежащих на ее наружной поверхности.

Для подошвенных кож клевого метода крепления требуется менее компактная волокнистая структура, чтобы клей мог лучше проникнуть в толщу подошвы.

Указанные различия свойств подошвенных кож получают при надлежащем подборе кожевенного сырья и соответствующем методе выработки кожи.

Стелечные кожи по свойствам также должны отвечать методу пошивки обуви. Кроме того, поскольку разрушение стельки вызывает главным образом под действием пота, выделяемого стопой (при этом стелька теряет эластичность, становится рогообразной, темнеет, на ее поверхности появляются трещины), из требований, предъявляемых к стелечным кожах, следует особо отметить устойчивость к действию пота.

КОЖИ ДЛЯ ВЕРХА ОБУВИ

Кожей для верха обуви называется мягкий кожевенный фабрикат, употребляемый на изготовление деталей верха обуви разных видов.

К **кожам для верха тяжелой обуви** относится обувная юфта (ГОСТ 485—49). Юфта, в зависимости от вида сырья, разделяют на яловочную, конскую и свиную. Она вырабатывается в виде целых кож, полукож и полупереди. В зависимости от применяемых дубителей различают юфть растительного, хром-растительного и хром-сульфитцеллюлозного дубления; в зависимости

от толщины — тонкую, среднюю, толстую. Юфть, которая состоит из натуральной кожи по бахтарме и натуральную, цветную и натуральную. При пошивке обуви в процессе затяжки и обтяжки тянутся и должны с колодки. Отсюда и определенная тягучесть должна быть мягкой. Юфти посредством дают юфти в процессе обработки кожи в процессе выработки этих веществ.

При эксплуатации обуви растяжения и изгиб могут вызвать разрушающее действие на верх тяжелой обуви. В зависимости от указанных требований к устойчивости к воздействию парапропианом. Помимо юфти для обуви.

Сандаляная обувь должна быть легкой, с хорошо лакированной и влажному трению. Юфта должна быть с естественным лицом.

К **кожам для верха легкой обуви** относятся хромовые дубленые, хромовые выростки, хромовые жербоки, хромовые жонки и хромовые носки. Название обуви в зависимости от размера площади обшивки свыше 60 дм². К **кожам для верха легкой обуви** относятся хромовые дубленые, хромовые выростки, хромовые жербоки, хромовые жонки и хромовые носки. Название обуви в зависимости от размера площади обшивки свыше 60 дм². К **кожам для верха легкой обуви** относятся хромовые дубленые, хромовые выростки, хромовые жербоки, хромовые жонки и хромовые носки. Название обуви в зависимости от размера площади обшивки свыше 60 дм².

от толщины — тонкую, среднюю и плотную, крайние пределы толщины которых составляют 1,5—3,0 мм; по площади различают юфть мелкую, среднюю и крупную; по способу отделки — юфть с естественным, с искусственным, со шлифованным лицом, с отделкой по бахтарме и импрегнированную (свиная юфть); по характеру отделки — юфть с гладким лицом и нарезную; по окраске — черную, цветную и натуральную.

При пошивке обуви с верхом из юфтовых кож детали в процессе затяжки и обтяжки заготовок на колодках значительно вытягиваются и должны сохранять приданные размеры после снятия с колодки. Отсюда к юфтовой коже предъявляются требования определенной тягучести и пластичности; одновременно с этим она должна быть мягкой и полной на ощупь. Указанные свойства придают юфти посредством сильного разделения структурных элементов дермы в процессах производства кожи. Юфтовая обувь должна обладать хорошей водонепроницаемостью; для этого в процессе выработки в нее вводят большое количество жирующих веществ.

При эксплуатации обуви детали верха подвергаются деформациям растяжения и изгиба. При ходьбе многократные растяжения и изгиб могут вызвать трещины и разрывы лица кожи. Одновременно разрушающее действие на кожу оказывает пот, особенно на верх тяжелой обуви без подкладки. Следовательно, в дополнение к указанным выше требованиям юфть должна обладать устойчивостью к многократным растяжениям и изгибу, а также паропроницаемостью для удаления пота.

Помимо юфти для тяжелой обуви вырабатывается сандаляная юфть.

Сандаляная юфть по сравнению с юфтью для тяжелой обуви должна быть более упругой (но не жесткой), менее жированной, с хорошо лощеным лицом и окраской, прочной к сухому и влажному трению. По способу и характеру отделки она может быть с естественным или искусственным, гладким или нарезным лицом.

К козам для верха легкой обуви (ГОСТ 939—41) относятся кожи хромового дубления; в зависимости от вида сырья, из которого они выработаны, эти кожи называются: хромовый опоек, хромовые выросток, полукожник и яловка, хромовые свиные кожи, хромовые жеребок, выметка и конские передины, хромовый верблюжонок и хромовые собачьи кожи; хромовые кожи из овечьих шкур носят название обувной шеврет, из козых шкур — шевро при размере площади кожи до 60 дм² и хромовая козлиная площадью свыше 60 дм². К козам для верха обуви относятся также замша обувная и подкладочная кожа.

Кожи для верха легкой обуви вырабатываются в виде полужонок (яловка), полуперединок (конина) и целых кож. Свиные кожи начинают вырабатывать в виде рыбок. По толщине кожи делятся

на тонкие, средние, толстые и для отдельных видов особо толстые; для хромового опойка толщина кожи колеблется от 0,5 до 1,4 мм и более (категория особо толстые). По площади кожи разделяют на семь категорий. По способу отделки кожи для верха обуви, в зависимости от вида, могут подразделяться на кожи с естественным лицом, с искусственным лицом, нубук (со шлифованным лицом) и велюр (с отделкой по бахтарме с помощью шлифования); по характеру отделки — на гладкие и нарезные, по цвету — на черные, коричневые, светлые, яркие и натуральные, в зависимости от применяемого при отделке покрытия — на кожи казеинового, нитроцеллюлозного, казеино-акрилового и лакового покрытия.

Отделка под нубук и под велюр допускается для опойка, выростка и полукожника; под велюр, кроме того, для козлины и овчины. Начинает осваиваться выделка велюра из свиных кож. Не допускается нарезка шевро и хромовой козлины, шеврета и собачьих кож, отделяемых с естественным лицом.

Кожи для верха легкой обуви должны обладать: достаточной прочностью и устойчивостью к трению и многократному изгибу, неизменяемостью свойств под влиянием влаги и температурных воздействий, красивым внешним видом: равномерной, не изменяющейся при растяжении окраской, четко выраженным естественным или искусственно нарезанным рисунком, не иметь пятен, повреждений лица и осыпающейся аппретуры; кожи должны быть мягкими (но не дряблыми), достаточно тягучими, полными и плотными на ощупь, с неломкой и нелипкой аппретурной пленкой, устойчивой к сухому и влажному трению. Кожи велюр и нубук должны иметь густой, низкий и равномерный по всей площади ворс, с ровной и однотонной окраской.

Замша. К кожанам для верха обуви относится замша, которая вырабатывается из шкур оленя, лося, овец, диких коз и опойка, обычно в виде целых кож с применением жирового дубления (см. гл. X).

Замша, согласно ГОСТ 3717—47, подразделяется по толщине на тонкую, среднюю и толстую, по цвету — на натуральную и окрашенную.

Важной особенностью замшевой кожи является отсутствие лицевого слоя, который спиливают в процессе производства.

Замшу можно отделять как со стороны спиленного лицевого слоя (оленья замша), так и со стороны бахтармы (замша из овчины). Замша должна обладать значительной тягучестью, иметь не слишком гладкую и в то же время не лохматую лицевую поверхность, густой, низкий, блестящий ворс с однородной окраской, устойчивой к сухому и влажному трению. При проведении рукой против ворса он должен упруго подниматься, а при проведении в обратную сторону — ложиться на прежнее место, причем подъем и опускание ворса должны быть заметны по изменению оттенка цвета. Для замши требуется ровная и гладкая нелицевая поверх-

ность. При сдавливании угла сложенной вчетверо замши не должно оставаться сального отпечатка, а при проведении рукой по сложенной вдвое коже не должно ощущаться неровностей.

Характерное свойство замши — ее устойчивость к действию горячей воды (температура не выше 60°); поэтому замшу можно выстирать с мылом, и после высушивания она не теряет мягкости.

Помимо обувной, вырабатываются и другие виды замши: перчаточная, галантерейная, техническая, обтирочная и протезная; замшу последних трех видов не окрашивают. Техническая замша (фильтрационная) должна удовлетворять специальным техническим условиям.

Подкладочная кожа (ГОСТ 940—41) предназначена для деталей подкладки обуви. Ее вырабатывают из отбракованного в процессе производства дубленого полуфабриката, не пригодного для выработки лицевого товара вследствие серьезных повреждений или недостаточной толщины кожи. По окраске подкладочная кожа подразделяется на цветную и натуральную, с отделкой с лица или с бахтармы.

В обувном производстве имеет применение вид кожи, называемый спилком (ГОСТ 1838—42). Спилкок выделывают из сетчатого слоя дермы шкуры, получаемого при распиливании зольного голяя.

Спилкок для тяжелой обуви вырабатывают из спиленного слоя шкур крупного рогатого скота и конских. В зависимости от применяемых дубителей, различают спилкок растительного и хром-растительного дубления; по толщине — спилкок тонкий, средний и толстый; по характеру отделки — гладкий и нарезной; по окраске — натуральный, черный и цветной.

Вырабатывают также спилкок для легкой обуви, сандаальный и спилкок-велюр. Спилкок этих видов отличается от спилка для тяжелой обуви тем, что толщина отдельных его категорий несколько меньше толщины тяжелого спилка соответствующих категорий. Сандаальный спилкок вырабатывают из спиленного слоя шкур свиной и морского зверя. Спилкок-велюр по толщине лимитируется одной категорией; ворс этого спилка должен быть коротким, густым, однотонного цвета при начесе в одну сторону.

КОЖИ ДЛЯ ШОРНО-СЕДЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Кожи для шорно-седельных изделий людского и конского снаряжения (ГОСТ 1904—46) вырабатывают с применением растительного или хром-растительного дубления: для путлиц и конского снаряжения — исключительно из шкур крупного рогатого скота (средних и тяжелых развесов); для крыльев и сидений седел и людского снаряжения, помимо шкур крупного рогатого скота,

могут быть применены свиные шкуры. По конфигурации эти кожи вырабатывают в виде чепрака или рыбки определенной для каждого вида кож толщины; в зависимости от назначения они могут быть гладкими или нарезными, натурального цвета или окрашенными.

В связи с необходимостью длительного хранения шорно-седельных изделий, а также особенностями их эксплуатации, которая обычно сопровождается намоканием кожи, воздействием на нее солнечных лучей и низкой температуры, к шорно-седельным козам предъявляются жесткие требования. Особенно жесткие требования предъявляют к козам, из которых выкраиваются ремни (кожа для путлиц, конского и людского снаряжения), подвергающиеся значительному изгибу и растяжению. Значительный изгиб происходит при загибе конца ремня на кольцо или пряжку. При загибе ремня в коже возникают большие напряжения, могущие вызвать появление трещин. Значительное растяжение, особенно если в ремне имеются отверстия, через которые проходит шпенек пряжки, при недостаточной прочности кожи может привести к разрыву ремня; разрыв поводий или путлицных ремней может вызвать неблагоприятные последствия для всадника. Кроме того, шорно-седельные изделия (сиденья и крылья к седлам, стенки переметных сумок заднего выюка и некоторые другие) при эксплуатации подвергаются истиранию. Поэтому для кож, употребляемых на изготовление этих изделий, обязательна прочность лица.

Для шорно-седельных изделий применяется также юфть шорно-седельная (употребляется для седел и упряжи).

КОЖИ СЫРОМЯТНЫЕ ДЛЯ ШОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Кожи сыромятные для шорных изделий (упряжи), согласно ГОСТ 1562—42, вырабатывают из шкур крупного рогатого скота, верблюжьих и свиных в виде целых кож и полукож; допускается из свиных шкур выпускать кожи в виде рыбки. В зависимости от применяемого метода производства в настоящее время различают кожи хлебной, зольно-хлебной и солевой выработки.

Кожи из шкур крупного рогатого скота и верблюжьих, предназначенных для изготовления ремней и гужей, в зависимости от толщины подразделяют на две категории. Кроме ремневой и гужевой, различают также кожу сыромятную сшивочную.

Характерным свойством сыромятной кожи является высокая пластичность, вызываемая сильным разделением структурных элементов (вследствие интенсивного механического воздействия — мятья), отсутствием дубления и введением в толщу полуфабриката относительно большого количества жирующих веществ, которые препятствуют склеиванию волокон. Высокая пластичность позволяет из сыромятной кожи изготавливать ремни, обладающие боль-

шим сопротивле-
нием для изг-
риалом для изг-
мятной кожи
эксплуатации
изделий даже
ратуры воздуха

Кожу для
рогатого скота
растительного,

Как извест-
вергаются мно-
растягивается;
возникшее удл-
особенно в мом-
величин, поэто-
жесткие требо-
растяжение, пл-
толщине, мини-
пень упругости
при выделке и
жирующих ве-

Кожи для
шкур крупног-
ной на изгот-
скаются шкур-
деталей, при-
быть различн-
толщины и па-

По видам
ного, хром-ра-
дубления; ко-
хромо-жиров-
сушенного го-
симости от н-
чаях лощень-
делке кож
использовани-

Из треб-
дует отмети-
на изготав-

шим сопротивлением разрыву, что делает ее весьма ценным материалом для изготовления упряжи. Кроме того, изделия из сыромятной кожи в течение длительного времени сохраняют свои эксплуатационные свойства как при хранении, так и при носке изделий, даже в условиях больших колебаний влажности и температуры воздуха.

КОЖИ ДЛЯ ПРИВОДНЫХ РЕМНЕЙ

Кожу для приводных ремней вырабатывают из шкур крупного рогатого скота (бычины, яловки) в виде чепраков с применением растительного, хром-растительного и хромового дубления.

Как известно, приводные ремни в процессе эксплуатации подвергаются многократному растяжению (ведущая часть ремня растягивается; при переходе растянутого ремня в ведомую часть возникшее удлинение должно исчезать). Усилия при растяжении, особенно в момент пуска машины, могут достигать значительных величин, поэтому к кожа́м для приводных ремней предъявляются жесткие требования. Они должны быть достаточно прочными на растяжение, плотными, в высокой степени упругими и ровными по толщине, минимальный предел которой равен 3 мм. Высокая степень упругости во многом зависит от усиленного растягивания кож при выделке и введения в них значительного количества твердых жирующих веществ.

КОЖИ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

Кожи для деталей машин вырабатывают исключительно из шкур крупного рогатого скота, и только для кожи, предназначенной на изготовление валов хлопкоочистительных машин, допускаются шкуры моржей и тюленей. В зависимости от назначения деталей, при выделке соответствующих видов кож, которые могут быть различной конфигурации, подбирают шкуры надлежащей толщины и плотности.

По видам дубления технические кожи различают: растительного, хром-растительного, хром-сульфитцеллюлозного и хромового дубления; кожа для погонялочных ремней может вырабатываться хромо-жировым методом, кожа для гонков — из недубленого высушенного голья (пергамент). По характеру отделки кожи, в зависимости от назначения, могут быть с гладким, в отдельных случаях лощеным, шлифованным или неотделанным лицом. При выделке кож для валов хлопкоочистительных машин допускается использование толстого спилка.

Из требований, предъявляемых к отдельным видам кож, следует отметить: ворсистость поперечного реза кож, употребляемых на изготовление валов хлопкоочистительных машин; значительную

величину предела прочности и большое содержание жира в кожах, предназначенных на погонялочные ремни; равномерность толщины и гладкость лица валячной кожи. (Кожи для приводных ремней и деталей машин объединены ГОСТ 1898—48 «Кожа техническая».)

КОЖИ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

Для технических изделий — протезов, деталей музыкальных инструментов и других специальных изделий (ГОСТ 3674—47) — применяют кожу, выделанную из русской овчины хромовым дублением. Эту кожу вырабатывают натурального цвета и отделывают по лицу или бахтарме (ворсовую); в зависимости от размеров толщины и площади ее разделяют на три категории.

Кожа для оклейки фотоаппаратов (фотокожа) выделяется из лицевого спилка овечьих шкур.

Лайка ворсовая, употребляемая для протезов, вырабатывается из шкур овец, коз, жеребят и собак с применением для дубления соединений алюминия. По толщине и площади лайка подразделяется на три категории. Для ворсовой лайки характерен мелкий, густой и гладкий ворс без жировых пятен.

Лайка лицевая. Помимо ворсовой вырабатывается лайка лицевая, которая применяется преимущественно для изготовления перчаток. Лицевая лайка должна быть весьма эластичной и мягкой на ощупь, иметь гладкое, чистое и плотное лицо без жировых налетов, равномерную и прочную к свету одностороннюю окраску.

Лайку используют также для изготовления галантерейных изделий (лайка лицевая и ворсовая объединены ГОСТ 3673—47).

КОЖИ для ОДЕЖДЫ

Кожи для одежды — мягкий кожевенный фабрикат, предназначенный для изготовления одежды разных видов и авиационных шлемов, вырабатываются методом хромового дубления.

Из шкур овец выделяют одежный шеврет. Эти кожи по толщине подразделяют на две категории: тонкие и средние; в зависимости от размера площади — на три категории; по окраске — на черные, коричневые и ярких цветов.

Одежный шеврет (ГОСТ 1875—42 «Кожа одежная») выпускают с естественным гладким лицом. К шеврету предъявляются те же требования, что и к хромовым козам для верха легкой обуви, но одежный шеврет должен быть более тягучим.

КОЖИ ГАЛАНТЕРЕЙНЫЕ

Кожи галантерейные (ГОСТ 3349—46) предназначаются для изготовления галантерейных и дорожных изделий, а также для пошивки перчаток.

Кожи для галантерейных и дорожных изделий вырабатывают из ошпика, выростка, полукожника, шкур свиней, овец, коз, жеребят и поросят с применением растительного и хромового дубления. По толщине кожи подразделяются на тонкие, средние, толстые и особо толстые; в зависимости от площади — на шесть категорий; по способу и характеру отделки — на кожи с естественным гладким лицом, нубук и велюр, в отдельных случаях с искусственным нарезным лицом; по окраске — на кожи натурального, черного, коричневого цвета, ярких и светлых цветов и двухцветные.

Из требований, предъявляемых к галантерейным кожа́м, следует отметить: равномерность окраски, отсутствие ломкости и липкости аппретурной пленки, устойчивость ее к сухому и влажному трению; четкость и равномерность нанесенного рисунка нарезных кож.

Перчаточную кожу вырабатывают из шкур овец, коз, жеребят, поросят и собак хромовым и алюминиево-хромовым дублением. По толщине кожи подразделяются на тонкие и средние; в зависимости от величины площади — на две категории; по способу и характеру отделки — на кожи с естественным гладким лицом и под велюр; по окраске — на черные, коричневые, яркие и светлые.

К перчаточной коже предъявляется требование большой тягучести, пластичности и мягкости.

2. СОРТНОСТЬ И КАЧЕСТВО КОЖИ

СОРТНОСТЬ

При использовании кожи для изготовления изделий требуется, чтобы из нее было выкроено определенное количество деталей надлежащего качества; поэтому возникает необходимость характеристики кож с точки зрения выхода кро́я; с этой стороны кожу характеризует ее сортность.

Для разных видов кож установлено различное число сортов; максимальное число их, равное семи, имеют хромовые кожи для верха обуви.

Кроме установленных сортов кож, существует еще одна сортовая категория, называемая лоскутом. К лоскуту относятся кожи, не удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к низшему сорту кож данного вида, но имеющие в чепраковой части не менее 20—30 % полезной площади.

Выход кроя зависит от количества и вида повреждений, определяемых органолептически, т. е. посредством внешнего осмотра кожи, проверкой на ощупь, на изгиб и т. д. Следовательно, сорт кожи также должен определяться в зависимости от количества и вида повреждений, определяемых органолептически, которые обычно называются пороками. Кроме того, выход ценного кроя зависит от топографического положения пороков.

Показатели химического и физико-механического анализов при определении сортности кожи не учитываются; кожи с отклонениями этих показателей выше норм, предусмотренных стандартом, сдаче потребителю на подлежат.

Пороки, обнаруженные на коже, могут возникать или вследствие неправильного проведения технологических процессов (производственные пороки) или в результате повреждений, которые имела шкура перед тем, как поступить в производственный процесс (сырьевые пороки).

Производственные пороки. Ниже приведено краткое описание производственных пороков.

Ломкость. Этот порок обнаруживается в виде трещин на лицевой стороне подошвенных и стелечных кож при изгибе их лицом наружу по дуге в 180° вокруг валиков соответствующих для каждого вида кожи диаметров. Порок, при котором образуются глубокие ломины, размером более 30% толщины кожи, носит название **хрупкость**.

Садка обнаруживается в виде трещин на лицевой стороне кожи при сгибании ее вчетверо лицом наружу (юфть, кожи для одежды) или при растягивании кожи с помощью пробника (хромовые кожи для верха обуви и подкладки).

Причиной ломкости и садки является малая тягучесть или ослабление лицевого слоя кожи.

Стяжка — наличие на лицевой поверхности кожи морщинистости в виде сетки, нарушающей естественный рисунок кожи — мерею. Причина этого порока — сокращение размеров слоев шкуры, лежащих ниже лицевого слоя, больше, чем слоев самого лицевого слоя.

Отдушистость. Этот порок в виде морщин появляется в результате отставания лицевого слоя от нижележащих слоев; обнаруживается при изгибе кожи лицом внутрь и последующем распрямлении ее.

Непродуб характеризуется светлой полоской, так называемым «живцом», в плоскости вертикального разреза кожи; появляется вследствие несквозного проникновения дубящих веществ по толщине шкуры; этот порок приводит к потере кожей гибкости и может быть причиной порчи ее при эксплуатации или хранении. Непродуб встречается в кожах растительного дубления, особенно в наиболее толстых и плотных участках.

Жесткость. Жесткость — характеристика кожи и характеризует ее жесткость, а также греет ее значение жесткости.

Тош а я кожа

Из производств

неровную окраску,

неустойчивость ее к

от лощения, заминны

разделку краев и ла

лица (царапины) ил

Оценка пор

ные (царапина, про

прелина и т. д.).

Пороки, поража

стоянии, равном ил

шадью этого участ

Для определе

а также извитых ли

прямоугольник; есл

или менее 2 см, то

Классификация

делятся на четыре

К первому

ждения кожи, сове

тах изделий и по

шади. К таким по

ломины больше 1

забой, солевые п

дерму; поверхнос

имеющие значите

более 1 см² для х

или площадь боле

Ко втором

ждения кожи, до

ваемых элементов

подающиеся изм

рокам относятся

свищи, заросшие

вающие дермы и

до 1 см² для хро

площадью до 7

К третьем

не допустимые

щиеся измерени

Жесткость. Этот порок выявляется при прощупывании кожи и характеризуется отсутствием необходимой полноты и мягкости, а также гремучестью и сухостью кожной ткани. Наибольшее значение жесткость имеет для мягких видов кожных фабрикатов.

Тощая кожа характеризуется рыхлостью, дряблостью, легкостью и отсутствием полноты кожной ткани.

Из производственных пороков кожи следует также отметить неровную окраску, серость аппретуры, осыпание аппретуры или неустойчивость ее к сухому или влажному трению, полосы и забои от лощения, замины от прокатки, неравномерную строжку, плохую разделку краев и лап, подсед и разные механические повреждения лица (царапины) или кожи в целом (дыры, сквозные порубы) и т. д.

Оценка пороков. Пороки кожи подразделяются на линейные (царапина, прорезь и т. д.) и измеряемые площадью (дыры, прелина и т. д.).

Пороки, поражающие участок кожи и расположенные на расстоянии, равном или меньшем 7 см друг от друга, измеряются площадью этого участка.

Для определения размеров пороков, измеряемых площадью, а также извитых линейных, их вписывают в наименьший описанный прямоугольник; если при этом малая сторона прямоугольника равна или менее 2 см, то порок измеряют как линейный.

Классификация пороков готовой кожи. Пороки готовой кожи делятся на четыре класса.

К первому классу пороков относятся местные повреждения кожи, совершенно не допустимые в выкраиваемых элементах изделий и поддающиеся измерению в мерах длины или площади. К таким порокам относятся: дыры, прорезы, подрезы или ломины больше $\frac{1}{4}$ толщины кожи; незаросшие свищи, замины, забои, солевые пятна, дающие садку; молеедины, задевающие дерму; поверхностные повреждения, не задевающие дермы, но имеющие значительные размеры: длина свыше 40 мм или площадь более 1 см² для хромовых кож верха обуви, длина свыше 80 мм или площадь более 7 см² для юфти.

Ко второму классу пороков относятся местные повреждения кожи, допустимые в менее ответственных местах выкраиваемых элементов или в менее ответственных элементах изделий и поддающиеся измерению в мерах длины или площади. К таким порокам относятся: солевые пятна, не дающие садки, заросшие свищи, заросшие рубцы; поверхностные повреждения, не затрагивающие дермы и имеющие размеры: длина до 40 мм или площадь до 1 см² для хромовых кож для верха обуви, длина до 80 мм или площадью до 7 см² для юфти.

К третьему классу пороков относятся повреждения кожи, не допустимые в выкраиваемых элементах изделий и не поддающиеся измерению; лишь в некоторых случаях эти пороки могут

допускаться в менее ответственных местах выкраиваемых элементов, или в менее ответственных элементах. К таким порокам относятся: стяжка, отдушистость, садка или ломкость лица, обнаруживаемые на отдельных участках кожи, неравномерная окраска, полосы от лощения, серость аппретуры, неустойчивость аппретуры к сухому или влажному трению и т. д.

К порокам четвертого класса относятся: садка лица общая, ломкость общая, отдушистость в чепраке свыше 50% его площади или по всей коже; значительная стяжка лица; ломкость искусственного лица общая; осыпание аппретуры; мохнатый ворс на ворсовых кожах; изменяемость цвета при растягивании в цветных кожах.

Система оценки пороков готовой кожи построена на следующем принципе. Все пороки кожи 1, 2 и 3-го классов оцениваются баллами, сумма которых определяет сортность кожи. Пороки 4-го класса балловой оценке не подлежат и наличие их на коже не допускается; в этом случае кожа оценивается как брак.

При балловой оценке пороков 1 и 2-го классов учитывают размер кожи и топографическое расположение пороков на ней. Пример оценки пороков 1-го класса, расположенных в чепраковой части хромовых кож для верха обуви, показан в табл. 18.

Таблица 18

Размер кож в дм ²	Оценка (в баллах) пороков размером	
	до 2 см или до 4 см ²	от 2 до 6 см или от 4 до 12 см ²
До 20	2,5	5
От 21 до 40	1,5	3
„ 41 „ 60	1,0	2

На периферийных участках кожи порок оценивается половинным числом баллов, установленных для порока в чепраковой части. Оценка пороков 2-го класса производится также с учетом размера кожи и топографического расположения пороков, но половинным числом баллов, установленных для пороков 1-го класса.

Оценка пороков 3-го класса, не поддающихся измерению линейными и квадратными мерами, производится соответственно установленному для каждого порока числу баллов. Например, оценка пороков 3-го класса хромовых кож для верха обуви производится по следующей шкале: незначительная стяжка на полах и воротке — 8 баллов, на чепраке — 24 балла, серость аппретуры — 8 баллов, местная садка лица или неровная окраска — 24 балла и т. д.

В зависимости от общей суммы баллов кожу относят к тому или другому сорту. Так, например, если общая сумма баллов при оценке пороков хромовых кож для верха обуви менее или равна 7,

то кожу относят к 1-му сорту, если от 24 до 42 — к 2-му, если сумма баллов больше 42 — к 3-му. Кожа с общей площадью менее 30 дм² и площадью не менее 20 дм², шириной не удовлетворяющей требованиям, не допускается.

Кожи для обуви делят на сорта. Кожи для сиденьев (исключая талии машин) — на 1-й, 2-й, 3-й, 4-й, 5-й, 6-й, 7-й, 8-й, 9-й, 10-й, 11-й, 12-й, 13-й, 14-й, 15-й, 16-й, 17-й, 18-й, 19-й, 20-й, 21-й, 22-й, 23-й, 24-й, 25-й, 26-й, 27-й, 28-й, 29-й, 30-й, 31-й, 32-й, 33-й, 34-й, 35-й, 36-й, 37-й, 38-й, 39-й, 40-й, 41-й, 42-й, 43-й, 44-й, 45-й, 46-й, 47-й, 48-й, 49-й, 50-й, 51-й, 52-й, 53-й, 54-й, 55-й, 56-й, 57-й, 58-й, 59-й, 60-й, 61-й, 62-й, 63-й, 64-й, 65-й, 66-й, 67-й, 68-й, 69-й, 70-й, 71-й, 72-й, 73-й, 74-й, 75-й, 76-й, 77-й, 78-й, 79-й, 80-й, 81-й, 82-й, 83-й, 84-й, 85-й, 86-й, 87-й, 88-й, 89-й, 90-й, 91-й, 92-й, 93-й, 94-й, 95-й, 96-й, 97-й, 98-й, 99-й, 100-й, 101-й, 102-й, 103-й, 104-й, 105-й, 106-й, 107-й, 108-й, 109-й, 110-й, 111-й, 112-й, 113-й, 114-й, 115-й, 116-й, 117-й, 118-й, 119-й, 120-й, 121-й, 122-й, 123-й, 124-й, 125-й, 126-й, 127-й, 128-й, 129-й, 130-й, 131-й, 132-й, 133-й, 134-й, 135-й, 136-й, 137-й, 138-й, 139-й, 140-й, 141-й, 142-й, 143-й, 144-й, 145-й, 146-й, 147-й, 148-й, 149-й, 150-й, 151-й, 152-й, 153-й, 154-й, 155-й, 156-й, 157-й, 158-й, 159-й, 160-й, 161-й, 162-й, 163-й, 164-й, 165-й, 166-й, 167-й, 168-й, 169-й, 170-й, 171-й, 172-й, 173-й, 174-й, 175-й, 176-й, 177-й, 178-й, 179-й, 180-й, 181-й, 182-й, 183-й, 184-й, 185-й, 186-й, 187-й, 188-й, 189-й, 190-й, 191-й, 192-й, 193-й, 194-й, 195-й, 196-й, 197-й, 198-й, 199-й, 200-й, 201-й, 202-й, 203-й, 204-й, 205-й, 206-й, 207-й, 208-й, 209-й, 210-й, 211-й, 212-й, 213-й, 214-й, 215-й, 216-й, 217-й, 218-й, 219-й, 220-й, 221-й, 222-й, 223-й, 224-й, 225-й, 226-й, 227-й, 228-й, 229-й, 230-й, 231-й, 232-й, 233-й, 234-й, 235-й, 236-й, 237-й, 238-й, 239-й, 240-й, 241-й, 242-й, 243-й, 244-й, 245-й, 246-й, 247-й, 248-й, 249-й, 250-й, 251-й, 252-й, 253-й, 254-й, 255-й, 256-й, 257-й, 258-й, 259-й, 260-й, 261-й, 262-й, 263-й, 264-й, 265-й, 266-й, 267-й, 268-й, 269-й, 270-й, 271-й, 272-й, 273-й, 274-й, 275-й, 276-й, 277-й, 278-й, 279-й, 280-й, 281-й, 282-й, 283-й, 284-й, 285-й, 286-й, 287-й, 288-й, 289-й, 290-й, 291-й, 292-й, 293-й, 294-й, 295-й, 296-й, 297-й, 298-й, 299-й, 300-й, 301-й, 302-й, 303-й, 304-й, 305-й, 306-й, 307-й, 308-й, 309-й, 310-й, 311-й, 312-й, 313-й, 314-й, 315-й, 316-й, 317-й, 318-й, 319-й, 320-й, 321-й, 322-й, 323-й, 324-й, 325-й, 326-й, 327-й, 328-й, 329-й, 330-й, 331-й, 332-й, 333-й, 334-й, 335-й, 336-й, 337-й, 338-й, 339-й, 340-й, 341-й, 342-й, 343-й, 344-й, 345-й, 346-й, 347-й, 348-й, 349-й, 350-й, 351-й, 352-й, 353-й, 354-й, 355-й, 356-й, 357-й, 358-й, 359-й, 360-й, 361-й, 362-й, 363-й, 364-й, 365-й, 366-й, 367-й, 368-й, 369-й, 370-й, 371-й, 372-й, 373-й, 374-й, 375-й, 376-й, 377-й, 378-й, 379-й, 380-й, 381-й, 382-й, 383-й, 384-й, 385-й, 386-й, 387-й, 388-й, 389-й, 390-й, 391-й, 392-й, 393-й, 394-й, 395-й, 396-й, 397-й, 398-й, 399-й, 400-й, 401-й, 402-й, 403-й, 404-й, 405-й, 406-й, 407-й, 408-й, 409-й, 410-й, 411-й, 412-й, 413-й, 414-й, 415-й, 416-й, 417-й, 418-й, 419-й, 420-й, 421-й, 422-й, 423-й, 424-й, 425-й, 426-й, 427-й, 428-й, 429-й, 430-й, 431-й, 432-й, 433-й, 434-й, 435-й, 436-й, 437-й, 438-й, 439-й, 440-й, 441-й, 442-й, 443-й, 444-й, 445-й, 446-й, 447-й, 448-й, 449-й, 450-й, 451-й, 452-й, 453-й, 454-й, 455-й, 456-й, 457-й, 458-й, 459-й, 460-й, 461-й, 462-й, 463-й, 464-й, 465-й, 466-й, 467-й, 468-й, 469-й, 470-й, 471-й, 472-й, 473-й, 474-й, 475-й, 476-й, 477-й, 478-й, 479-й, 480-й, 481-й, 482-й, 483-й, 484-й, 485-й, 486-й, 487-й, 488-й, 489-й, 490-й, 491-й, 492-й, 493-й, 494-й, 495-й, 496-й, 497-й, 498-й, 499-й, 500-й, 501-й, 502-й, 503-й, 504-й, 505-й, 506-й, 507-й, 508-й, 509-й, 510-й, 511-й, 512-й, 513-й, 514-й, 515-й, 516-й, 517-й, 518-й, 519-й, 520-й, 521-й, 522-й, 523-й, 524-й, 525-й, 526-й, 527-й, 528-й, 529-й, 530-й, 531-й, 532-й, 533-й, 534-й, 535-й, 536-й, 537-й, 538-й, 539-й, 540-й, 541-й, 542-й, 543-й, 544-й, 545-й, 546-й, 547-й, 548-й, 549-й, 550-й, 551-й, 552-й, 553-й, 554-й, 555-й, 556-й, 557-й, 558-й, 559-й, 560-й, 561-й, 562-й, 563-й, 564-й, 565-й, 566-й, 567-й, 568-й, 569-й, 570-й, 571-й, 572-й, 573-й, 574-й, 575-й, 576-й, 577-й, 578-й, 579-й, 580-й, 581-й, 582-й, 583-й, 584-й, 585-й, 586-й, 587-й, 588-й, 589-й, 590-й, 591-й, 592-й, 593-й, 594-й, 595-й, 596-й, 597-й, 598-й, 599-й, 600-й, 601-й, 602-й, 603-й, 604-й, 605-й, 606-й, 607-й, 608-й, 609-й, 610-й, 611-й, 612-й, 613-й, 614-й, 615-й, 616-й, 617-й, 618-й, 619-й, 620-й, 621-й, 622-й, 623-й, 624-й, 625-й, 626-й, 627-й, 628-й, 629-й, 630-й, 631-й, 632-й, 633-й, 634-й, 635-й, 636-й, 637-й, 638-й, 639-й, 640-й, 641-й, 642-й, 643-й, 644-й, 645-й, 646-й, 647-й, 648-й, 649-й, 650-й, 651-й, 652-й, 653-й, 654-й, 655-й, 656-й, 657-й, 658-й, 659-й, 660-й, 661-й, 662-й, 663-й, 664-й, 665-й, 666-й, 667-й, 668-й, 669-й, 670-й, 671-й, 672-й, 673-й, 674-й, 675-й, 676-й, 677-й, 678-й, 679-й, 680-й, 681-й, 682-й, 683-й, 684-й, 685-й, 686-й, 687-й, 688-й, 689-й, 690-й, 691-й, 692-й, 693-й, 694-й, 695-й, 696-й, 697-й, 698-й, 699-й, 700-й, 701-й, 702-й, 703-й, 704-й, 705-й, 706-й, 707-й, 708-й, 709-й, 710-й, 711-й, 712-й, 713-й, 714-й, 715-й, 716-й, 717-й, 718-й, 719-й, 720-й, 721-й, 722-й, 723-й, 724-й, 725-й, 726-й, 727-й, 728-й, 729-й, 730-й, 731-й, 732-й, 733-й, 734-й, 735-й, 736-й, 737-й, 738-й, 739-й, 740-й, 741-й, 742-й, 743-й, 744-й, 745-й, 746-й, 747-й, 748-й, 749-й, 750-й, 751-й, 752-й, 753-й, 754-й, 755-й, 756-й, 757-й, 758-й, 759-й, 760-й, 761-й, 762-й, 763-й, 764-й, 765-й, 766-й, 767-й, 768-й, 769-й, 770-й, 771-й, 772-й, 773-й, 774-й, 775-й, 776-й, 777-й, 778-й, 779-й, 780-й, 781-й, 782-й, 783-й, 784-й, 785-й, 786-й, 787-й, 788-й, 789-й, 790-й, 791-й, 792-й, 793-й, 794-й, 795-й, 796-й, 797-й, 798-й, 799-й, 800-й, 801-й, 802-й, 803-й, 804-й, 805-й, 806-й, 807-й, 808-й, 809-й, 810-й, 811-й, 812-й, 813-й, 814-й, 815-й, 816-й, 817-й, 818-й, 819-й, 820-й, 821-й, 822-й, 823-й, 824-й, 825-й, 826-й, 827-й, 828-й, 829-й, 830-й, 831-й, 832-й, 833-й, 834-й, 835-й, 836-й, 837-й, 838-й, 839-й, 840-й, 841-й, 842-й, 843-й, 844-й, 845-й, 846-й, 847-й, 848-й, 849-й, 850-й, 851-й, 852-й, 853-й, 854-й, 855-й, 856-й, 857-й, 858-й, 859-й, 860-й, 861-й, 862-й, 863-й, 864-й, 865-й, 866-й, 867-й, 868-й, 869-й, 870-й, 871-й, 872-й, 873-й, 874-й, 875-й, 876-й, 877-й, 878-й, 879-й, 880-й, 881-й, 882-й, 883-й, 884-й, 885-й, 886-й, 887-й, 888-й, 889-й, 890-й, 891-й, 892-й, 893-й, 894-й, 895-й, 896-й, 897-й, 898-й, 899-й, 900-й, 901-й, 902-й, 903-й, 904-й, 905-й, 906-й, 907-й, 908-й, 909-й, 910-й, 911-й, 912-й, 913-й, 914-й, 915-й, 916-й, 917-й, 918-й, 919-й, 920-й, 921-й, 922-й, 923-й, 924-й, 925-й, 926-й, 927-й, 928-й, 929-й, 930-й, 931-й, 932-й, 933-й, 934-й, 935-й, 936-й, 937-й, 938-й, 939-й, 940-й, 941-й, 942-й, 943-й, 944-й, 945-й, 946-й, 947-й, 948-й, 949-й, 950-й, 951-й, 952-й, 953-й, 954-й, 955-й, 956-й, 957-й, 958-й, 959-й, 960-й, 961-й, 962-й, 963-й, 964-й, 965-й, 966-й, 967-й, 968-й, 969-й, 970-й, 971-й, 972-й, 973-й, 974-й, 975-й, 976-й, 977-й, 978-й, 979-й, 980-й, 981-й, 982-й, 983-й, 984-й, 985-й, 986-й, 987-й, 988-й, 989-й, 990-й, 991-й, 992-й, 993-й, 994-й, 995-й, 996-й, 997-й, 998-й, 999-й, 1000-й, 1001-й, 1002-й, 1003-й, 1004-й, 1005-й, 1006-й, 1007-й, 1008-й, 1009-й, 1010-й, 1011-й, 1012-й, 1013-й, 1014-й, 1015-й, 1016-й, 1017-й, 1018-й, 1019-й, 1020-й, 1021-й, 1022-й, 1023-й, 1024-й, 1025-й, 1026-й, 1027-й, 1028-й, 1029-й, 1030-й, 1031-й, 1032-й, 1033-й, 1034-й, 1035-й, 1036-й, 1037-й, 1038-й, 1039-й, 1040-й, 1041-й, 1042-й, 1043-й, 1044-й, 1045-й, 1046-й, 1047-й, 1048-й, 1049-й, 1050-й, 1051-й, 1052-й, 1053-й, 1054-й, 1055-й, 1056-й, 1057-й, 1058-й, 1059-й, 1060-й, 1061-й, 1062-й, 1063-й, 1064-й, 1065-й, 1066-й, 1067-й, 1068-й, 1069-й, 1070-й, 1071-й, 1072-й, 1073-й, 1074-й, 1075-й, 1076-й, 1077-й, 1078-й, 1079-й, 1080-й, 1081-й, 1082-й, 1083-й, 1084-й, 1085-й, 1086-й, 1087-й, 1088-й, 1089-й, 1090-й, 1091-й, 1092-й, 1093-й, 1094-й, 1095-й, 1096-й, 1097-й, 1098-й, 1099-й, 1100-й, 1101-й, 1102-й, 1103-й, 1104-й, 1105-й, 1106-й, 1107-й, 1108-й, 1109-й, 1110-й, 1111-й, 1112-й, 1113-й, 1114-й, 1115-й, 1116-й, 1117-й, 1118-й, 1119-й, 1120-й, 1121-й, 1122-й, 1123-й, 1124-й, 1125-й, 1126-й, 1127-й, 1128-й, 1129-й, 1130-й, 1131-й, 1132-й, 1133-й, 1134-й, 1135-й, 1136-й, 1137-й, 1138-й, 1139-й, 1140-й, 1141-й, 1142-й, 1143-й, 1144-й, 1145-й, 1146-й, 1147-й, 1148-й, 1149-й, 1150-й, 1151-й, 1152-й, 1153-й, 1154-й, 1155-й, 1156-й, 1157-й, 1158-й, 1159-й, 1160-й, 1161-й, 1162-й, 1163-й, 1164-й, 1165-й, 1166-й, 1167-й, 1168-й, 1169-й, 1170-й, 1171-й, 1172-й, 1173-й, 1174-й, 1175-й, 1176-й, 1177-й, 1178-й, 1179-й, 1180-й, 1181-й, 1182-й, 1183-й, 1184-й, 1185-й, 1186-й, 1187-й, 1188-й, 1189-й, 1190-й, 1191-й, 1192-й, 1193-й, 1194-й, 1195-й, 1196-й, 1197-й, 1198-й, 1199-й, 1200-й, 1201-й, 1202-й, 1203-й, 1204-й, 1205-й, 1206-й, 1207-й, 1208-й, 1209-й, 1210-й, 1211-й, 1212-й, 1213-й, 1214-й, 1215-й, 1216-й, 1217-й, 1218-й, 1219-й, 1220-й, 1221-й, 1222-й, 1223-й, 1224-й, 1225-й, 1226-й, 1227-й, 1228-й, 1229-й, 1230-й, 1231-й, 1232-й, 1233-й, 1234-й, 1235-й, 1236-й, 1237-й, 1238-й, 1239-й, 1240-й, 1241-й, 1242-й, 1243-й, 1244-й, 1245-й, 1246-й, 1247-й, 1248-й, 1249-й, 1250-й, 1251-й, 1252-й, 1253-й, 1254-й, 1255-й, 1256-й, 1257-й, 1258-й, 1259-й, 1260-й, 1261-й, 1262-й, 1263-й, 1264-й, 1265-й, 1266-й, 1267-й, 1268-й, 1269-й, 1270-й, 1271-й, 1272-й, 1273-й, 1274-й, 1275-й, 1276-й, 1277-й, 1278-й, 1279-й, 1280-й, 1281-й, 1282-й, 1283-й, 1284-й, 1285-й, 1286-й, 1287-й, 1288-й, 1289-й, 1290-й, 1291-й, 1292-й, 1293-й, 1294-й, 1295-й, 1296-й, 1297-й, 1298-й, 1299-й, 1300-й, 1301-й, 1302-й, 1303-й, 1304-й, 1305-й, 1306-й, 1307-й, 1308-й, 1309-й, 1310-й, 1311-й, 1312-й, 1313-й, 1314-й, 1315-й, 1316-й, 1317-й, 1318-й, 1319-й, 1320-й, 1321-й, 1322-й, 1323-й, 1324-й, 1325-й, 1326-й, 1327-й, 1328-й, 1329-й, 1330-й, 1331-й, 1332-й, 1333-й, 1334-й, 1335-й, 1336-й, 1337-й, 1338-й, 1339-й, 1340-й, 1341-й, 1342-й, 1343-й, 1344-й, 1345-й, 1346-й, 1347-й, 1348-й, 1349-й, 1350-й, 1351-й, 1352-й, 1353-й, 1354-й, 1355-й, 1356-й, 1357-й, 1358-й, 1359-й, 1360-й, 1361-й, 1362-й, 1363-й, 1364-й, 1365-й, 1366-й, 1367-й, 1368-й, 1369-й, 1370-й, 1371-й, 1372-й, 1373-й, 1374-й, 1375-й, 1376-й, 1377-й, 1378-й, 1379-й, 1380-й, 1381-й, 1382-й, 1383-й, 1384-й, 1385-й, 1386-й, 1387-й, 1388-й, 1389-й, 1390-й, 1391-й, 1392-й, 1393-й, 1394-й, 1395-й, 1396-й, 1397-й, 1398-й, 1399-й, 1400-й, 1401-й, 1402-й, 1403-й, 1404-й, 1405-й, 1406-й, 1407-й, 1408-й, 1409-й, 1410-й, 1411-й, 1412-й, 1413-й, 1414-й, 1415-й, 1416-й, 1417-й, 1418-й, 1419-й, 1420-й, 1421-й, 1422-й, 1423-й, 1424-й, 1425-й, 1426-й, 1427-й, 1428-й, 1429-й, 1430-й, 1431-й, 1432-й, 1433-й, 1434-й, 1435-й, 1436-й, 1437-й, 1438-й, 1439-й, 1440-й, 1441-й, 1442-й, 1443-й, 1444-й, 1445-й, 1446-й, 1447-й, 1448-й, 1449-й, 1450-й, 1451-й, 1452-й, 1453-й, 1454-й, 1455-й, 1456-й, 1457-й, 1458-й, 1459-й, 1460-й, 1461-й, 1462-й, 1463-й, 1464-й, 1465-й, 1466-й, 1467-й, 1468-й, 1469-й, 1470-й, 1471-й, 1472-й, 1473-й, 1474-й, 1475-й, 1476-й, 1477-й, 1478-й, 1479-й, 1480-й, 1481-й, 1482-й, 1483-й, 1484-й, 1485-й, 1486-й, 1487-й, 1488-й, 1489-й, 1490-й, 1491-й, 1492-й, 1493-й, 1494-й, 1495-й, 1496-й, 1497-й, 1498-й, 1499-й, 1500-й, 1501-й, 1502-й, 1503-й, 1504-й, 1505-й, 1506-й, 1507-й, 1508-й, 1509-й, 1510-й, 1511-й, 1512-й, 1513-й, 1514-й, 1515-й, 1516-й, 1517

то кожу относят к I сорту, при сумме баллов от 8 до 23 — ко II сорту, от 24 до 42 — к III сорту и т. д. Кожи, пороки которых оцениваются суммой баллов свыше 126, относят к VII сорту при условии, если кожа с общей площадью до 80 дм² имеет в чепраковой части не менее 30 % полезной площади, а кожа с площадью свыше 80 дм² — не менее 20 %, считая от площади чепраковой части; если кожи не удовлетворяют этому условию, их оценивают как кожевенный лоскут.

Кожи для одежды и галантерейные подразделяются на пять сортов, кожи для низа обуви и юфть — на четыре, кожи шорно-седельные (исключая сыромятные), для приводных ремней, для деталей машин — на три сорта; при этом разделение на классы и балловая оценка пороков кож для приводных ремней и для деталей машин производится по особой системе.

Лайку квасцовую (выработанную с применением алюминиевых квасцов), замшу обувную, перчаточную, галантерейную, обтирочную и протезную, а также подкладочные кожи для обуви разделяют на четыре сорта, спилок для верха обуви — на три, замшу техническую — на два.

КАЧЕСТВО КОЖИ

Как было указано выше, выкроенные из кожи детали должны обладать надлежащим качеством, обеспечивающим выпуск полноценных, вполне доброкачественных изделий.

В связи с непрерывным ростом благосостояния и культуры трудящихся нашей страны предъявляются все более высокие требования к качеству товаров массового потребления. Вопросу улучшения качества продукции большое внимание уделяют партия и правительство. На XVII съезде партии И. В. Сталин, определяя задачи развития промышленности, указывал на необходимость улучшить качество выпускаемых товаров, прекратить выпуск некомплектной продукции и карать всех тех товарищей, невзирая на лица, которые нарушают или обходят законы Советской власти о качестве и комплектности продукции. Необходимость выпуска предприятиями доброкачественной продукции, полностью отвечающей установленным стандартам, отмечена и в резолюции XVIII Всесоюзной конференции ВКП(б).

В директивах XIX съезда партии по пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 годы указано: «Обеспечить во всех отраслях промышленности дальнейшее серьезное повышение качества продукции»¹.

¹ Директивы XIX съезда партии по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 годы, Госполитиздат, 1952, стр. 14.

Все эти указания послужили и должны служить основой для борьбы коллектива каждого предприятия за дальнейшее повышение качества выпускаемых изделий.

С каждым годом все шире развивается в стране патриотическое движение за улучшение качественных показателей на каждой производственной операции. Исключительно большое значение имеет соревнование за выпуск продукции отличного качества, начатое по инициативе лауреата Сталинской премии А. Чутких. В ходе этого соревнования в легкой промышленности выросло число передовиков — предприятий, цехов и бригад, вырабатывающих продукцию только отличного качества. Работники легкой промышленности постоянно ведут борьбу за расширение ассортимента и улучшение качества обуви, одежды и других товаров, чтобы максимально удовлетворить все растущие потребности советского потребителя.

В связи с этим большое значение для кожевенной промышленности приобретает вопрос оценки качества кожи.

Современное состояние науки о коже не обеспечивает еще полного решения данного вопроса. Однако за последние 25 лет эта наука в нашей стране далеко шагнула вперед, и теперь можно утверждать, что советским ученым принадлежит ведущая роль в этой области знания.

Разработка вопросов качества кожи в нашей стране принадлежит большому коллективу научных работников, но первым обобщающим трудом о качестве кожи была работа проф. Н. В. Чернова [1], опубликованная в 1939 г.

Понятие качества кожи является более сложным, чем понятие сортности; оно тесно связано с определением кожи, которое может быть сформулировано следующим образом: кожа есть дерма животной шкуры, сохранившая в основном волокнистую структуру, но физические, физико-химические и химические свойства ее волокон и самой ткани изменены так, чтобы кожа могла удовлетворить той или иной потребности человека.

Под качеством кожи [1] следует понимать совокупность ее свойств, которые обеспечивают: 1) возможность превращения кожи в элементы изделия и соединение их приемами, соответствующими уровню современной техники производства-потребителя; 2) определенный срок службы изделий в эксплуатационных условиях; 3) гигиенические и эстетические требования; 4) длительное хранение.

Из этого определения следует, что кожа, в зависимости от целевого назначения, должна иметь определенный внешний вид, обладать способностью к деформациям в пределах, которые необходимы при современных способах изготовления изделий и в процессе их эксплуатации. Эти деформации должны быть упруго-пластическими, чтобы под влиянием физических и физико-химических воздействий на кожу при изготовлении изделия приданная

ему форма могла зафиксироваться. Эксплуатация изделий, допустимых для использования в течение длительного времени, так и во время эксплуатации. Кожа, предназначенная для изготовления изделий, должна обладать некоторым запасом прочности, чтобы в процессе эксплуатации не подвергаться воздействию болезнетворных микроорганизмов, а также в определенной мере защищать организм от воздействия окружающей среды.

3. МЕТОДЫ

При оценке качества кожи следует учитывать многообразие свойств, которые определяют совокупность показателей качества, — это сопротивление механическим воздействиям, пластические свойства, способность к деформации, способность к восстановлению свойств во время эксплуатации и т. д. Следовательно, для получения объективной оценки качества кожи необходимо проводить комплексное исследование.

Определение качества кожи — это сложный процесс, требующий применения специальных методов исследования. В настоящее время для оценки качества кожи используются различные методы, основанные на измерении ее физических и химических свойств. Наиболее распространенными являются методы измерения прочности, эластичности, водостойкости, устойчивости к истиранию и другим факторам. Для этого используются специальные приборы и методики, позволяющие получать количественные данные о свойствах кожи.

ему форма могла зафиксироваться и сохраниться при его эксплуатации. Эксплуатационные свойства кожи должны изменяться в пределах, допустимых для каждого ее вида как при хранении кожи, так и во время эксплуатации готового изделия.

Кожа, предназначенная для изготовления обуви или одежды, в готовом изделии не должна препятствовать удалению пота и некоторому изменению размеров изделия, чтобы оно не оказывало болезненного воздействия на организм; кожа должна также в определенной мере защищать его от вредных влияний окружающей среды.

3. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КОЖИ

При оценке качества какого-либо вида кожи приходится учитывать многообразие предъявляемых к ней требований. Отсюда следует, что качество кожи может быть установлено только при совокупности показателей, характеризующих ее основные свойства, которые определяют возможность применения и длительность эксплуатации кожи.

Основные свойства кожи, вытекающие из определения понятия качества, — это сопротивляемость разрушающим усилиям, упруго-пластические свойства, водоустойчивость, паропроницаемость (для кож, поступающих на изготовление обуви и одежды), неизменяемость свойств во времени под влиянием влаги, тепла, кислорода воздуха и возможного присутствия или образования в коже кислот и т. д. Следовательно, полное представление о качестве кожи можно получить в процессе изготовления и эксплуатации изделий.

МЕТОД ОПЫТНОЙ НОСКИ

Определение качества кожи путем эксплуатации изделий носит название метода опытной носки.

Сущность этого метода заключается в следующем. Из испытуемой кожи изготавливают изделия, которые затем передают в эксплуатацию. В процессе эксплуатации изделия ведут наблюдения за состоянием кожи и фиксируют моменты ее разрушения. Чем дольше кожа носится, тем лучше ее качество. Таким образом, время носки непосредственно свидетельствует о качестве кожи.

При опытной носке имеет значение методика проведения испытания. В настоящее время для сравнительной характеристики подошвенных кож в отношении устойчивости их к износу пользуются обычно методом контрольных полупар: на одном ботинке ставят испытуемую кожу, на другом — контрольную. Показатель устойчивости к износу вычисляют делением времени фактической носки в днях на среднюю толщину износа подошвы, т. е. этот показатель представляет собой среднее число дней, затраченных на износ 1 мм толщины кожи. Учитывая различную устойчивость к износу отдель-

ных слоев кожи, продолжительность носки устанавливают до сквозного протирания подошвы.

Метод опытной носки безусловно является очень ценным; его показатель характеризует непосредственно качество кожи, но длительность испытания, сложность его проведения и значительная затрата материальных средств позволяют использовать метод опытной носки только в ограниченном числе случаев, а именно при оценке качества кож, выработанных по новым методам или для сравнительной оценки различных методов выделки данного вида кожи. Поэтому в практике для оценки качества кожи применяют более простые методы: органолептический и лабораторный, включающий микроскопический, химический и физико-механический анализы.

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Как указывалось выше, качество кожи в определенной степени можно выявить посредством внешнего осмотра и органолептической оценкой (на ощупь, на изгиб, на растяжение). Это — наиболее простой, но в то же время важный и в отдельных случаях единственный метод выявления свойств кожи. Например, такие свойства, как полнота кожи и состояние ее лицевого слоя, можно установить только органолептически. Однако этот метод не вскрывает многих других свойств кожи, является до некоторой степени субъективным, недостаточно надежным, и показатели его не имеют четких количественных выражений.

ЛАБОРАТОРНЫЙ МЕТОД

Микроскопический анализ может дать ценные характеристики качества кожи. Например, как будет показано ниже, регулярность сплетения пучков волокон свидетельствует о правильном проведении производственных процессов; извитость и угол наклона пучков волокон, расщепление и полнота их определяют физические свойства кожи.

Несмотря на ценность микроскопических характеристик, применение их до настоящего времени весьма ограничено. Причина этого — отсутствие способов, с помощью которых можно было бы придать количественное выражение этим характеристикам.

Химический анализ позволяет судить о содержании составных частей кожи, которое в ряде случаев имеет тесную связь с ее качеством. К составным частям, определяющим качество кожи, в основном относят: гольевое вещество (общее содержание и растворимое), связанные дубящие и отчасти водовываемые. Кроме того, на основании числовых величин кислотности и растворимого гольевого вещества можно установить допустимость длительного хранения кожи.

Физико-механический анализ многих свойств кожи, например, упругости, устойчивости к истиранию, разрыву, растяжению, сжатию, изгибу, скручиванию, набуханию, усадке, деформации, а также к воздействию влаги, температуры, света, воздуха, химических веществ и т.д. Дальнейшее совершенствование методов анализа, позволяющих более точно и объективно оценивать качество кожи, является задачей, стоящей перед исследователями. Следует отметить, что для разработки надежных методов определения свойств кожи необходимо использовать комплексный подход, включающий в себя данные органолептического, микроскопического, химического и физико-механического анализов. Определение свойств кожи в различных условиях эксплуатации, в том числе в условиях длительного хранения, является важной задачей, требующей проведения специальных исследований. Применение лабораторных методов анализа в настоящее время позволяет получать более точные и объективные данные о качестве кожи, что имеет большое значение для ее правильного использования и хранения. Например, при оценке качества кожи по органолептическим показателям необходимо учитывать не только внешний вид, но и запах, тактильные ощущения при прикосновении, а также поведение кожи при изгибе и растяжении. При этом следует помнить, что органолептический метод является субъективным, и его результаты могут различаться у разных людей. Поэтому для получения более точных данных необходимо использовать комплексный подход, включающий в себя данные различных методов анализа. Кроме того, для оценки качества кожи необходимо учитывать не только ее физические свойства, но и химический состав, который может влиять на ее долговечность и устойчивость к воздействию различных факторов окружающей среды. Таким образом, определение качества кожи является сложной задачей, требующей проведения комплексных исследований и использования различных методов анализа.

Физико-механический анализ устанавливает величины показателей многих свойств кожи, важных для характеристики ее качества, например, упруго-пластические свойства, сопротивление разрывающим усилиям, водоустойчивость, паропроницаемость, термостойкость.

Дальнейшее совершенствование методов физико-механического анализа безусловно должно способствовать разрешению вопросов, связанных с изысканием надежных и быстрых способов оценки качества кожи.

Следует отметить, что до настоящего времени не удалось еще разработать надежных, не требующих длительного времени, непосредственно определяющих качество методов лабораторного анализа, с помощью которых в частности можно было бы определить устойчивость кожи к износу при эксплуатации.

Определение лабораторным методом износа подошвенной кожи во влажных условиях на приборе Позняка (см. стр. 213) дает возможность получить показатели, которые находятся в определенной связи с показателями износа кожи в эксплуатации. Но этот метод, применимый для одной группы кож, не позволяет учесть изменения свойств кожи под влиянием физико-химических воздействий, сопровождающих носку, и вследствие длительности проведения приемлем лишь для исследовательских целей.

Применение лабораторного метода оценки качества кожи в настоящее время базируется на следующем. Из наблюдений за изделиями в носке, особенно организованным потребителем (например почтальонами) можно сделать заключение о качестве выпускаемых кож. Если эти кожи оказываются надлежащего качества, то величины показателей их свойств, установленных методами лабораторного анализа, могут служить критерием качества кож данного вида.

Большинство показателей, получаемых лабораторным методом, лишь косвенно определяет качество кожи. Исключение составляют водоустойчивость и устойчивость к действию тепла, а для кож некоторых видов — паропроницаемость и теплопроводность. При оценке качества кожи по оптимальным величинам показателей лабораторного метода важно знать, какими факторами они определяются. Например, прочность кожи при растяжении обуславливается прочностью ее волокнистой структуры, зависящей в свою очередь от качества шкуры и метода выработки кожи. Однако увеличить прочность кожи можно введением в нее веществ, склеивающих волокна. При увлажнении такой кожи в процессе эксплуатации вследствие вымывания склеивающих веществ прочность ее будет снижаться. Рассмотрим другой пример. Две подошвенные кожи обладают одинаковой жесткостью при деформации сжатия. При этом жесткость первой кожи обусловлена естественной компактностью волокнистой структуры, а жесткость второй — большой усадкой в процессе обработки на катке при высоком давлении. Первая кожа сохранит

жесткость в течение длительного срока эксплуатации, у второй же это свойство под влиянием увлажнений, устраняющих усадку, значительно уменьшится.

Из приведенных примеров видно, что при оценке качества кожи не безразлично, какими факторами определяются величины характеризующих его показателей.

Необходимо иметь в виду, что при выделке кожи один и тот же процесс может оказать положительное влияние на величину показателя одного свойства кожи и отрицательное на величину другого. Например, интенсивное растяжение кожи приводит в такое состояние ее микроструктуру, при котором увеличивается предел прочности на разрыв, но уменьшается тягучесть. Поэтому показатели свойств кожи при оценке ее качества надо рассматривать во взаимной связи, учитывая значимость каждого показателя и его оптимальную величину.

Свойства кожи обуславливаются микроструктурой, изменением свойств волокон шкуры в процессе дубления, а также наличием и природой межволоконных наполнителей [1]. Следовательно, числовые значения показателей свойств кожи зависят от свойств сырья и применяемых материалов и совокупности производственных процессов.

Из сказанного следует, что показатели свойств кожи в значительной мере зависят от методики ее выделки. Поэтому оценивать качество кожи по оптимальным величинам показателей, установленным существующими методами анализа, можно в том случае, если методика выделки данной кожи не отличается существенно от методики выделки кож, по которым были установлены эти величины.

Учитывать методику выделки, повидимому, необходимо до тех пор, пока качество кожи будут оценивать путем сравнения показателей, величины которых нередко обуславливаются факторами различного характера. Когда будут найдены показатели качества кожи, исключающие влияние различных факторов, отпадет необходимость учета методики производства.

Показатели, в совокупности характеризующие качество кожи, в отдельности отражают то или иное ее свойство. Вскрытие физической природы этих показателей должно способствовать построению рациональной, научно обоснованной методики выработки кожевенного фабриката.

Недостаточная изученность строения белков и особенно белков, образующих волокнистую структуру, свойственную коже, а также неполная изученность некоторых процессов выделки кожи не позволяют в настоящее время дать исчерпывающие сведения о строении кожи. Это в свою очередь иногда лишает возможности полностью вскрыть физическую природу показателей качества кожи и установить факторы, определяющие их числовую величину.

В следующем разделе
ные свойства кожи и фак
показателей этих свойств

4. МИК

Структура кожи про
волокон большей или м
петли. Физические свой
самых волокон, но и от
микроструктуры.

Кожи, в зависимости
и методов выделки, имеют
личие выражается в ря
лярность сплетения пучк
зонти срез, компактно
расщепленность их на

ПОКАЗ

Регулярность сплете
расположением пучков
правильной формы зам
на микросрезе в виде



Рис. 33.

ность сплетения пуч
При правильном пр
тина микрострукту
сохраняется и в го
положение пучков

В следующих разделах данной главы рассматриваются важнейшие свойства кожи и факторы, определяющие числовые значения показателей этих свойств.

4. МИКРОСТРУКТУРА КОЖИ

Структура кожи представляет сложное переплетение пучков волокон большей или меньшей толщины, образующих замкнутые петли. Физические свойства кожи зависят не только от свойств самих волокон, но и от взаимного их расположения, от состояния микроструктуры.

Кожи, в зависимости от вида шкур, из которых они получены, и методов выделки, имеют неодинаковую микроструктуру. Это различие выражается в ряде признаков, к которым относятся: регулярность сплетения пучков волокон, угол наклона пучков к горизонтали среза, компактность укладки пучков, извитость пучков, расщепленность их на волокна и полнота пучков.

ПОКАЗАТЕЛИ МИКРОСТРУКТУРЫ

Регулярность сплетения пучков характеризуется упорядоченным расположением пучков волокон, образующих более или менее правильной формы замкнутые петлистые пространства, выявляемые на микросрезе в виде определенного рисунка (рис. 33). Регуляр-



Рис. 33. Регулярное сплетение пучков волокон

ность сплетения пучков волокон свойственна шкуре животного. При правильном проведении процессов производства общая картина микроструктуры шкуры (взаимного расположения пучков) сохраняется и в готовой коже. Следовательно, беспорядочное расположение пучков волокон (рис. 34) свидетельствует о резком нару-

шении структуры шкуры при выделке кожи, что может отрицательно повлиять на ее качество.

При оценке данного показателя микроструктуры необходимо иметь в виду, что достоверность его в определенной степени зависит

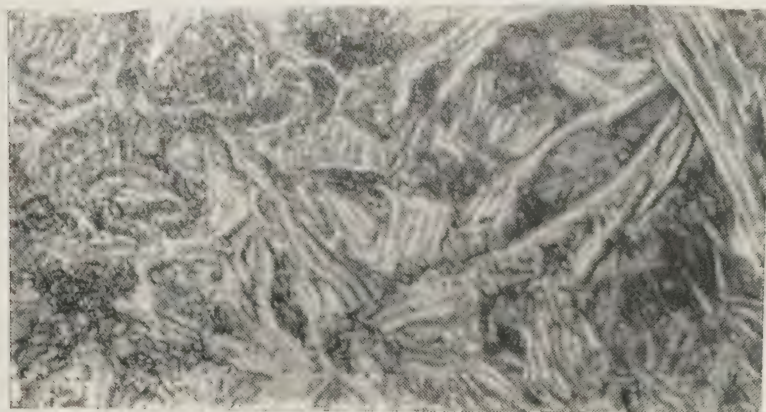


Рис. 34. Беспорядочное сплетение пучков волокон

от того, насколько сохраняется взаимное расположение пучков волокон в процессе приготовления микросреза.

Угол наклона пучков к горизонтали среза характеризуется преимущественным направлением пучков волокон, выявляемых на

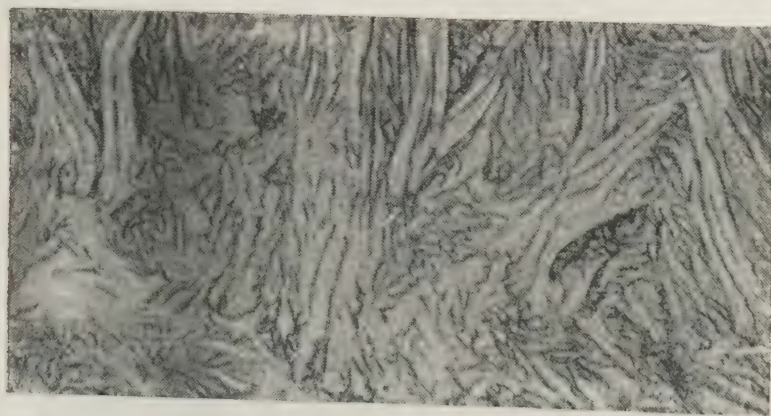


Рис. 35. Вертикальное сплетение пучков волокон

микросрезе. В этом случае не приходится говорить о вполне определенном угле наклона пучков, так как углы наклона отдельных пучков могут быть весьма различны. В этом случае следует иметь в виду лишь то направление в переплетении пучков, в котором расположено большинство пучков волокон с небольшой разницей величин углов наклона. Различают три вида сплетения пучков:

вертикальное
под малым углом (ра-
жидкое состояние
Угол наклона пуч-
делаю кожа, и от то-
наиболее плотные у-
вело, более высокий
Угол наклона мо-
процессах, например,
пучков при этом увели-

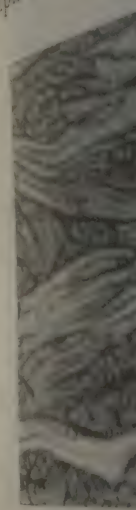


Рис. 36. Г

приподнятой; наиболее
участках шкуры. Пр
с растяжением ее, н
Угол наклона
кожи и, как буде
ное влияние на проч
Компактность у-
сближения их (рис.
их топографических
ность укладки, обу-
волокон в самой ш
тельного дубления)
ность укладки, свя-
процессов (наприм
сервирования) яв-
тель может измен-
ножу. Так, напри-
мож на тнгуально-
зом разделить во

вертикальное — под большим углом, горизонтальное — под малым углом (рис. 35 и 36) и сплетение, занимающее промежуточное положение между вертикальным и горизонтальным.

Угол наклона пучков зависит от вида шкуры, из которой сделана кожа, и от топографического участка кожи. Так, например, наиболее плотные участки кожи (чепраковая часть) имеют, как правило, более высокий угол наклона пучков.

Угол наклона может меняться в некоторых производственных процессах, например, в процессе растительного дубления; крутизна пучков при этом увеличивается и кожная ткань становится более

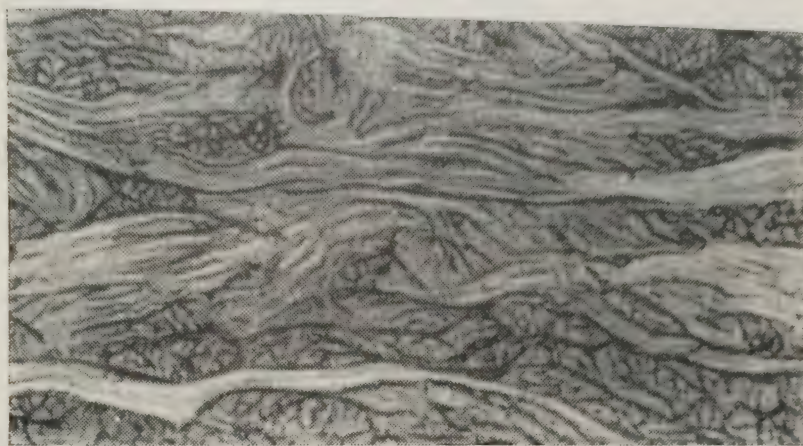


Рис. 36. Горизонтальное сплетение пучков волокон

приподнятой; наиболее заметно увеличение угла наклона в рыхлых участках шкуры. При механических обработках кожи, связанных с растяжением ее, наблюдается уменьшение угла наклона пучков.

Угол наклона является ценным показателем микроструктуры кожи и, как будет показано в дальнейшем, оказывает значительное влияние на прочность и пластические свойства кожи.

Компактность укладки пучков волокон определяется степенью сближения их (рис. 37 и 38). Этот показатель зависит от вида шкур, их топографических участков и процессов производства. Компактность укладки, обусловленная плотным взаимоприлеганием пучков волокон в самой шкуре, или «сытым» дублением (для кож растительного дубления) является положительным признаком. Компактность укладки, связанная с неправильным проведением некоторых процессов (например недостаточная отмока шкур пресносухого консервирования) является отрицательным признаком. Этот показатель может изменяться под влиянием механических воздействий на кожу. Так, например, сочетая изгиб кожи с растяжением (тяжка кож на тянульно-мягчильной машине), можно определенным образом разделить волокнистую структуру кожи, благодаря чему она

становится более мягкой и тягучей. Подвергая кожу сжатию (прессование на утюжно-мерейной машине или прокатке на катке), наоборот, можно получить некоторое уплотнение ее волокнистой структуры, причем кожа становится более плотной и жесткой.



Рис. 37. Компактное сплетение пучков волокон

Следовательно, при оценке кож по данному показателю микро-структуры необходимо учитывать, какими причинами обусловлена компактность укладки пучков.



Рис. 38. Сплетение пучков волокон с малой компактностью

Для многих видов кож, особенно для мягких, желательна в той или иной мере разделенность волокнистой структуры. Однако в случае значительной потери шкурой белковых веществ, а также при

большом содержании в
воздействующих на кожу



Рис. 39.

нистой структуры — ре-
тельным признаком.

Горизонтальная с-
рыхлости кожаной тка-



Рис.

Извитость п-
ственных процес-
обработки шкуры
В парной ш-
напряжены, напр

большом содержании в ней жира или при излишних механических воздействиях на кожу получается чрезмерная разделенность воло-

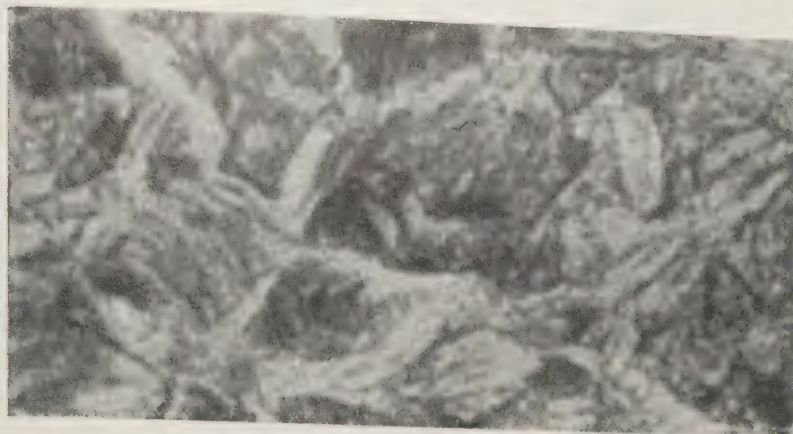


Рис. 39. Большая извитость пучков волокон

нистой структуры — рыхлость кожной ткани, являющаяся отрицательным признаком.

Горизонтальная слоистая форма сплетения пучков волокон при рыхлости кожной ткани отрицательно влияет на качество кожи.

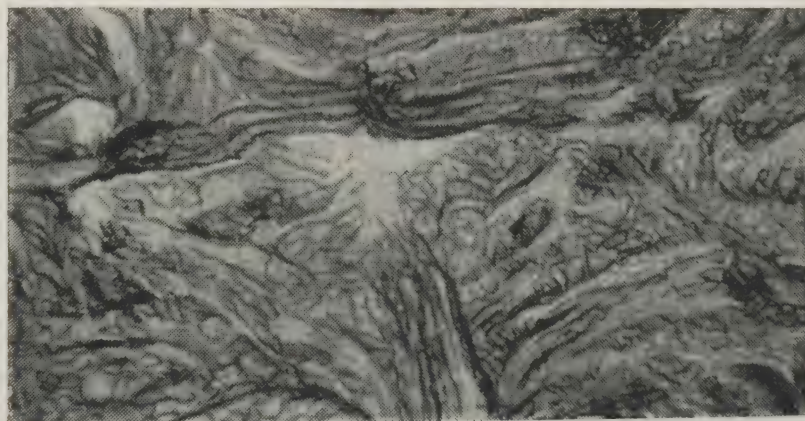


Рис. 40. Малая извитость пучков волокон

Извитость пучков зависит главным образом от производственных процессов и, в частности, от щелочных или кислотных обработок шкуры (рис. 39 и 40).

В парной шкуре пучки волокон волнисты, не натянуты и не напряжены, направления их выявлены не отчетливо (рис. 41). Такое

состояние волокон придает «подвижность» шкуре: парную шкуру можно сравнительно легко перегибать, причем после устранения внешних усилий она не стремится перейти в первоначальное положение, т. е. упругость ее незначительна. В процессах производства под влиянием различных обработок шкуры, например при щелочном нажоре или кислотном набухании, пучки волокон теряют есте-

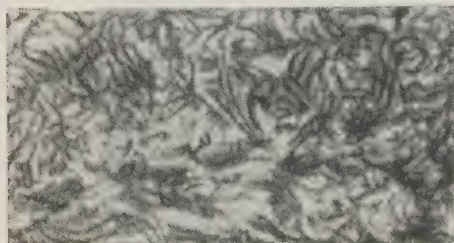


Рис. 41. Микроструктура парной шкуры

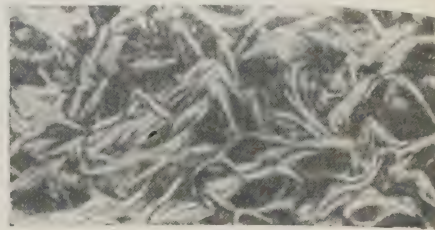


Рис. 42. Микроструктура шкуры после щелочной обработки

ственную волнистость, вследствие сокращения их длины становятся менее извитыми. Поскольку пучки волокон благодаря естественному переплетению скреплены в общей структуре шкуры и не могут свободно изменять размеры, при сокращении они натягиваются, приобретают некоторую напряженность; направление пучков волокон становится более отчетливым (рис. 42).

В процессе дубления натянутое состояние пучков волокон в той или иной степени фиксируется и остается в готовой коже, вследствие чего пучки приобретают большую жесткость и упругость. Поэтому кожа, по сравнению с парной шкурой, более устойчива при сгибании, более жестка и упруга.

Следовательно, извитость пучков волокон в готовой коже тесно связана с ее физическими свойствами, в частности, с упругими свойствами.

Расщепленность пучков характеризуется разделением пучков волокон на отдельные волокна при сохранении пучка как одного целого. О расщеплении пучков можно судить по продольной исчерченности их (рис. 43 и 44).

Как было сказано выше, при правильном проведении процессов производства общая картина микроструктуры шкуры, т. е. взаимное расположение пучков, сохраняется и в готовой коже. Однако следует отметить, что под влиянием химических и механических воздействий структура пучков волокон может быть изменена. Нормальное разделение пучков на отдельные волокна (раскрытые пучки волокон) является положительным фактором. Например, мягкому кожевенному фабрикату это придает ощущение полноты и снижает возможность образования садки лица [2].



Рис. 43. Значительная степень расщепления пучков волокон

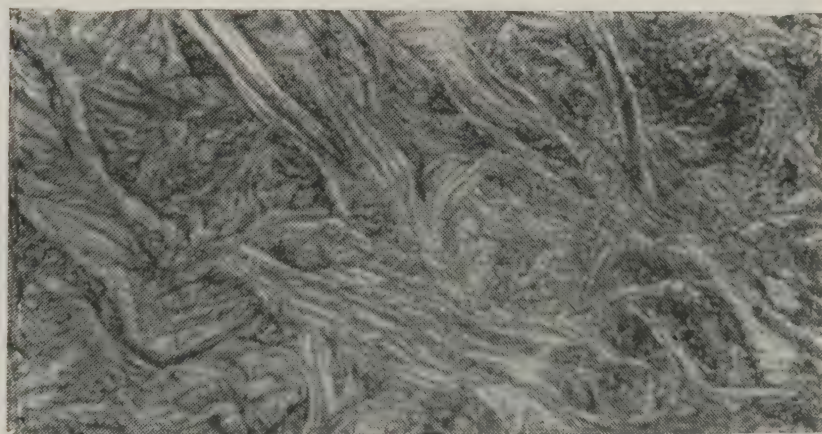


Рис. 44. Незначительная степень расщепления пучков волокон

Полнота пучков зависит от толщины их в шкуре, от расщепленности пучков в процессах производства, а также от количества поглощенных ими дубильных веществ (рис. 45 и 46). Данный показатель микроструктуры при оптимальном расщеплении пучков



Рис. 45. Большая полнота пучков волокон

является положительным признаком качества кожи; с ним связаны такие свойства, как полнота и плотность кожной ткани.

Рассмотрение показателей микроструктуры кожи приводит к выводу, что они зависят от микроструктуры шкуры и от произ-

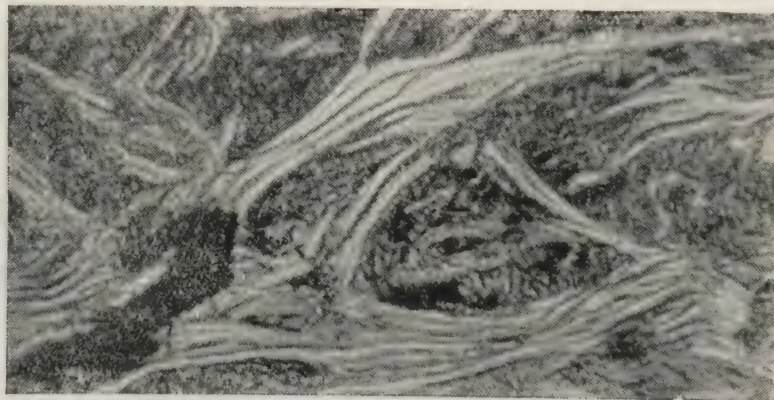


Рис. 46. Малая полнота пучков волокон

водственных процессов. Эти показатели не отражают изменений, которые происходят во внутренней структуре волокна вследствие химических обработок шкуры.

Показатели микроструктуры не имеют количественного выражения и могут характеризовать кожу лишь качественно; даже

числовые величины, ха-
рактеры, условия, устан-
овленные в процессе про-
изводства, являются кон-
кретными показателями
качества кожи. Данный по-
казатель микроструктуры
является положительным
признаком качества кожи;
с ним связаны такие свой-
ства, как полнота и плот-
ность кожной ткани. Рас-
смотрение показателей ми-
кроструктуры кожи приво-
дит к выводу, что они за-
висят от микроструктуры
шкуры и от производ-
ственных процессов.

Показатели, ха-
рактеры, условия, устан-
овленные в процессе про-
изводства, являются кон-
кретными показателями
качества кожи. Данный по-
казатель микроструктуры
является положительным
признаком качества кожи;
с ним связаны такие свой-
ства, как полнота и плот-
ность кожной ткани. Рас-
смотрение показателей ми-
кроструктуры кожи приво-
дит к выводу, что они за-
висят от микроструктуры
шкуры и от производ-
ственных процессов.

При действии на ко-
жу определенных обра-
боток, которые приводят
к изменению ее струк-
туры, изменяются и по-
казатели микрострук-
туры.

Под микроскопом
можно видеть, что при
расположении в ос-
таточном состоянии
относительно это отно-
сительно фибрилл.

Деформации
Упругая, или
с обратимыми, а
структурных элемен-
тов.

Даже в случае
линии в коже, не-
точная, или, ина-
че, упруго-пла-
стичная.

При действии на ко-
жу определенных обра-
боток, которые приводят
к изменению ее струк-
туры, изменяются и по-
казатели микрострук-
туры.

Следовательно, по-
казатели микрострук-
туры являются кон-
кретными показателями
качества кожи.

Следовательно, по-
казатели микрострук-
туры являются кон-
кретными показателями
качества кожи.

числовые величины показателя угла наклона пучков имеют элементы условности, поскольку они являются средними для целого ряда пучков, углы наклона которых несколько различны. Числовая величина угла наклона, установленная с помощью микроскопа, является конкретным количественным выражением по отношению лишь к данному пучку, но поскольку пучки волокон, в той или иной мере располагаются в различных направлениях, приходится для измерения брать пучки, направление которых преобладает; этим вносится условность в данную характеристику микроструктуры кожи.

ДЕФОРМАЦИЯ КОЖИ

Показатели, характеризующие микроструктуру кожи, — угол наклона, извитость и компактность укладки пучков, — в значительной мере могут изменяться под влиянием механических воздействий, что влечет за собой изменение физических свойств кожи. В частности микроструктура оказывает большое влияние на характер деформации кожи.

При действии на кожу внешних сил структурные элементы ее определенным образом деформируются и перемещаются относительно друг друга, сближаются или удаляются, что приводит к деформации кожи, т. е. к изменению ее размеров, формы и объема.

Под микроскопом можно наблюдать деформацию и изменение расположения в основном только пучков волокон, хотя в действительности это относится и к меньшим структурным элементам: волокнам, фибриллам и т. д.

Деформации кожи разделяются на упругие и остаточные. Упругая, или эластическая деформация связана с обратимыми, а остаточная — с необратимыми изменениями структурных элементов в их расположении.

Даже в случае приложения сил сравнительно небольшой величины в коже, наряду с упругой деформацией, наблюдается остаточная, или, иначе, пластическая деформация, т. е. кожа относится к упруго-пластическим материалам.

При действии внешних сил кожа испытывает деформации, которые сопровождаются изменением сил взаимодействия между ее структурными элементами. Это изменение сопровождается нарастанием сил притяжения или сил отталкивания (в зависимости от вида деформации), которые стремятся вернуть структурные элементы кожи в первоначальное положение, на прежнее место.

Следовательно, при действии внешних сил на образец кожи в нем возникают дополнительные внутренние силы, сопровождающие его деформацию. Эти внутренние силы сопротивляются стремлению внешних сил изменить размеры, форму и объем образца, препятствуют его разрушению и стремятся восстановить его прежний вид.

В случае сжатия или растяжения кожи внешние силы распределяются по площади образца; степень воздействия этих сил измеряется величиной, приходящейся на единицу площади образца; эта величина называется **удельной нагрузкой** (выражается в килограммах на квадратный миллиметр или сантиметр). В случае изгиба кожи степень воздействия внешних сил измеряют величиной изгибающего момента.

Величина внутренних межмолекулярных сил, возникших при деформации кожи и приходящихся на единицу площади сечения образца, называется **напряжением** по данному сечению (выражается в килограммах на квадратный миллиметр).

Удельная нагрузка является мерой внешних сил, приложенных к образцу кожи; напряжение — мерой дополнительных внутренних сил, сопровождающих деформацию кожи.

Внешние силы уравниваются внутренними силами. Если в образце кожи выбрать сечение, перпендикулярное направлению приложенной силы, то удельная нагрузка будет равна напряжению. Однако структурные элементы кожи не представляют собой параллельно вытянутых нитей, а имеют извитость; поэтому при воздействии внешних сил эти элементы подвергаются не только растяжению или сжатию, но одновременно и изгибанию. В этом случае напряжение в структурных элементах кожи, например в пучках волокон, больше по сравнению с напряжением в сечении образца; при одной и той же удельной нагрузке, а следовательно, при неизменном напряжении в сечении образца, напряжение в пучках будет тем больше, чем больше их кривизна. Последнее положение имеет чрезвычайно важное значение, поскольку позволяет объяснить такие явления, как уменьшение упругого удлинения и увеличение предела прочности кожи при повторных растяжениях.

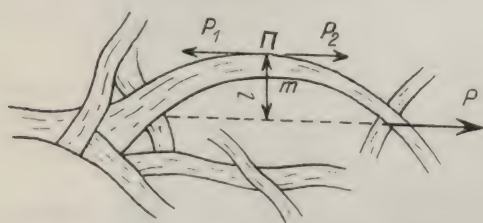


Рис. 47. Схема растяжения пучка волокон изогнутой формы

Высказанное положение можно доказать следующим образом. При растяжении кожи пучки волокон, имеющие в общем изогнутую форму и обладающие определенной упругостью, разгибаются и растягиваются. Допустим, что некоторый пучок волокон находится под действием силы P (рис. 47). Приложим к пучку, как показано на рисунке, две равной величины и противоположно направленные силы P_1 и P_2 . Образованная пара сил P и P_1 с плечом l будет разгибать пучок, сила P_2 — растягивать его. Следовательно, в пучке в сечении m будут возникать нормальные напряжения; наибольшее напряжение будет в точке m , которое равно сумме нормальных напряжений, возникающих при изгибе и растяжении пучка. Очевидно, напряжение в пучке при одном и том же

внешнем усилии, который зависит от очереди записки от тости).

Остаточная изометрия в природе относится к ней в определенном смысле для этих соединений.

Физические свойства являются величиной упаковки цепей, а куд или расположении деформации любого мещением цепных

мещению непосредственно от природы, бованием для п, чие гибкости мо кулы выпрямля

Под жесткостям при действии правом можно

Упругие и вать в свете и остаточных

Если обр будет всех направл направлении

силы P (рис к направл влиянием не

внешнем усилии будет тем больше, чем больше изгибающий момент, который зависит от величины плеча l ; величина же плеча l в свою очередь зависит от кривизны пучка, т. е. от его изогнутости (извитости).

Остаточная и упругая деформации кожи являются результатом следующих изменений в микроструктуре. Кожа по химической природе относится к высокомолекулярным соединениям. Поэтому к ней в определенной степени могут быть применены установленные для этих соединений закономерности.

Физические свойства высокомолекулярных соединений определяются величиной межмолекулярных сил между цепями, природой упаковки цепей, а также видом и степенью упорядоченности молекул или расположения цепей. Остаточная и высокоэластическая деформации любого полимера всегда связаны со взаимным перемещением цепных молекул. Способность такой молекулы к пере-

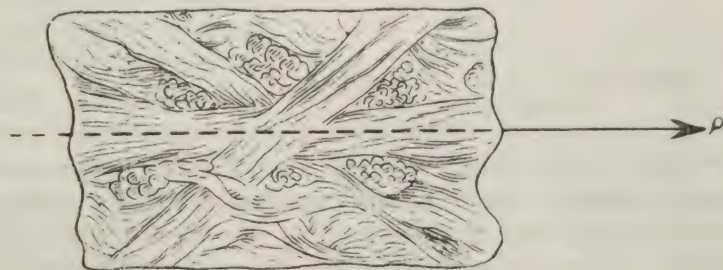


Рис. 48. Направление пучка волокон, параллельное действующей силе

мещению непосредственно связана с ее гибкостью; гибкость зависит от природы взаимодействия отдельных цепей. Основным требованием для появления эластической деформации является наличие гибкости молекул; по мере деформации полимера цепные молекулы выпрямляются и становятся более жесткими [3].

Под жесткостью понимается сопротивляемость деформациям при действии внешних усилий [4]; этот термин с одинаковым правом можно употреблять при любом виде деформации.

Упругие и остаточные деформации кожи следует рассматривать в свете приведенных выше представлений о природе упругих и остаточных деформаций высокомолекулярных соединений.

Если образец кожи подвергать растяжению, приложенное усилие будет восприниматься пучками волокон, расположенными во всех направлениях, и распределяться между ними. Пучок волокон, направление которого совпадает с направлением приложенной силы P (рис. 48), растягивается; пучок, расположенный под углом к направлению растяжения кожи, испытывает растяжение под влиянием нормальной силы N и изгиб под действием попереч-

ной силы Q (рис. 49). Поперечная сила переместит пучок волокон так, что угол между направлением пучка и направлением приложенной силы уменьшится. Такое перемещение пучков называется ориентацией, а способность к перемещению — способностью к ориентации. Поскольку пучки волокон имеют некоторую извитость, при растяжении кожи произойдет выпрямление их.

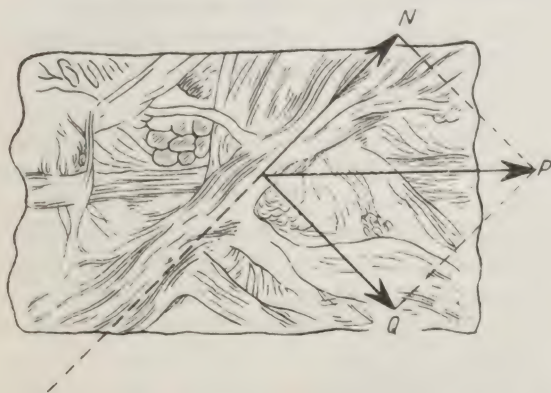


Рис. 49. Направление пучка волокон под углом к действующей силе

После устранения растягивающего усилия силы притяжения, возникшие вследствие деформации, стремятся вернуть структурные элементы в первоначальное положение; при этом часть удлинения кожи исчезает почти мгновенно — эта часть составляет упругое удлинение; со временем дополнительно исчезает еще

некоторая часть удлинения — упругое последствие; вследствие необратимой ориентации пучков волокон кожа получает остаточное удлинение [1].

Приведенная гипотеза ориентации, предложенная Н. В. Черновым, в дальнейшем была подтверждена экспериментально Н. А. Михайловым.

На рис. 50—52 приведены микрофотографии кожи (хромовый опоек) в различных стадиях растяжения.

Рассматривая их, можно наблюдать, как пучки волокон по мере растяжения кожи, постепенно смещаются в сторону растягивающей силы (ориентируются), приобретают более выраженную параллельность; при этом углы наклона пучков к горизонтальной плоскости уменьшаются. После устранения растягивающего усилия пучки волокон полностью не возвращаются в первоначальное положение, т. е. происходит необратимое перемещение пучков, вызывающее остаточную деформацию кожи.

Ориентация не ограничивается лишь относительным перемещением пучков волокон, приводящим к изменению микроструктуры кожи; ориентация может произойти и для отдельных волокон в пучках, для фибрилл в волокнах и т. д. до молекулярных цепочек

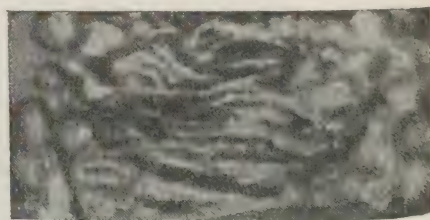


Рис. 50. Расположение пучков волокон при слабом растяжении кожи

вызывает... Направление...
длит к неограниченному...
также вызывает...
Перемещение...
растягивающих...
клона пучков... Эти...
ней стали растяжению...
турных элементов, котор...

Рис. 51. Расположение волокон при умеренном растяжении кожи

Упругое удлинение...
выпрямления пучков...
с выпрямлением про...
упругая деформация...
нием пучков волоко...

Разгибание и р...
волокон, но и к бо...
молекулярные цеп...
На рис. 51 и...
пучков волокон в...
образованные пуч...
метными.

Упругое посл...
шим образом...
тельным (з кони...
наличия сил тре...
мы сильно заме...
между пучками...
прежнее распо...

Упругое по...
годаря этому с...
становиваются...
эксплуатации.

С химиче...
не всегда уд...

включительно. Необратимая ориентация волокон в пучках приводит к необратимому выпрямлению пучков, что в свою очередь также вызывает остаточную деформацию кожи.

Перемещения пучков могут происходить и в направлении сил, растягивающих кожи, что не будет вызывать изменения угла наклона пучков. Эти перемещения в основном происходят в последней стадии растяжения кожи, когда начинается расползание структурных элементов, которое приводит к разрушению кожи.



Рис. 51. Расположение пучков волокон при умеренном растяжении кожи

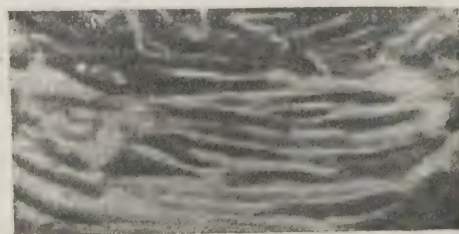


Рис. 52. Расположение пучков волокон при сильном растяжении кожи

Упругое удлинение кожи является результатом обратимого выпрямления пучков волокон. Совершенно очевидно, что наряду с выпрямлением происходит и растяжение пучков. Следовательно, упругая деформация кожи определяется разгибанием и растяжением пучков волокон [5].

Разгибание и растяжение могут относиться не только к пучкам волокон, но и к более мелким структурным элементам, включая молекулярные цепочки.

На рис. 51 и 52 можно наблюдать постепенное разгибание пучков волокон в процессе растяжения кожи; дуги и перегибы, образованные пучками, в конце растяжения становятся менее заметными.

Упругое последствие, повидимому, можно объяснить следующим образом. Когда напряжение в пучках становится незначительным (в конце исчезновения упругого удлинения), вследствие наличия сил трения между ними восстановление их прежней формы сильно замедляется; при этом под действием сил, возникших между пучками при смещении их, частично может восстановиться прежнее расположение пучков.

Упругое последствие является ценным свойством кожи. Благодаря этому свойству изделия из кожи в период «отдыха» восстанавливают свою форму, которая может изменяться в процессе эксплуатации.

5. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОЖИ

С химическим составом кожи тесно связаны ее свойства, хотя не всегда удается установить функциональную зависимость между

ними и содержанием в коже той или иной составной части. Содержание составных частей кожи строго нормировано ГОСТ.

В развитии и совершенствовании методов химического анализа большая заслуга принадлежит советским ученым, в частности профессору Г. Г. Поварнину.

В работах советских исследователей — И. Г. Манохина, Г. А. Арбузова, А. Н. Михайлова, С. А. Павлова и других, в работах аналитического сектора ЦНИКП, химических и технологических кафедр МТИЛП, КТИЛП, а также лабораторий передовых кожевенных предприятий методы химического анализа получили и продолжают получать свое дальнейшее развитие. Внимание советских химиков-кожевников направлено на разработку наиболее рациональных методов анализа.

Посредством химического анализа определяют непосредственно или косвенно следующие составные части кожи: влагу, гольевое вещество, жирующие вещества (жир), минеральные вещества (золу), хром (в пересчете на Cr_2O_3), вымываемые водой и дубящие невымываемые; последние две составные части определяются только для кож, выдубленных с применением растительных и синтетических дубильных веществ. Количество составных частей кожи, согласно ГОСТ, вычисляют в процентах от сухого вещества навески. В отдельных случаях для хромовой кожи определяют основность на волокне и вымываемые водой, для кожи растительного дубления — кислотность.

В технической литературе можно встретить данные анализа в пересчете на условную влажность кожи, равную 18%, в иностранной литературе результаты анализа кожи выражают в процентах от содержания гольевого вещества.

Если обозначить содержание какой-либо составной части при влажности кожи 0%, 18%, в пересчете на гольевое вещество соответственно через a_0 , a_{18} и $a_{2,8}$ и при аналитической влажности W через a_w , то связь между этими величинами выразится следующими равенствами:

$$a_0 = \frac{100}{100 - W} a_w; \quad a_{18} = \frac{82}{100 - W} a_w; \quad a_{2,8} = \frac{100}{\Gamma_w} \cdot a_w;$$

$$a_0 = \frac{100}{82} a_{18}; \quad a_0 = \frac{\Gamma_0}{100} a_{2,8}; \quad a_{18} = \frac{\Gamma_{18}}{100} \cdot a_{2,8},$$

где Γ_0 — содержание гольевого вещества при влажности кожи, равной 0%;

Γ_{18} — то же, при влажности кожи, равной 18%.

ВЛАГА

Определение содержания влаги в коже производится двумя способами: а) сушкой в сушильном шкафу при 105° (ускоренным

методом при 130°), применяемой для всех видов кож, содержащих не более 15% жира; б) перегонкой с толуолом (дистилляционным способом) для кож, содержащих более 15% жира (юфть, сыромятные кожи, замша, лайка и др.).

Содержание влаги в коже обычно выражают как относительную влажность (в процентах от исходной навески) или в отдельных случаях как абсолютную влажность (в процентах от сухого вещества навески).

Если обозначить через W_o относительную, а через W_a абсолютную влажность кожи, то сухой остаток навески будет равен $100 - W_o$ и соотношение между W_o и W_a выразится равенством:

$$W_a = \frac{W_o}{100 - W_o} 100.$$

На содержание влаги в коже влияет относительная влажность окружающего воздуха (рис. 53) и его температура.

Каждой относительной влажности воздуха при данной температуре соответствует определенное содержание влаги в коже, называемое равновесной влажностью. Если количество влаги в коже больше или меньше равновесной влажности, то кожа соответственно будет терять или поглощать влагу из окружающего воздуха.

Не вся влага, находящаяся в коже, одинаково прочно удерживается в ней.

В воздушносухой коже различают два вида влаги: гидратационную и капиллярную. Наиболее прочно связана с кожей влага гидратации. В этом случае молекулы воды располагаются непосредственно около полярных групп.

Если относительная влажность воздуха не превышает 40%, в коже находится только влага гидратации. Если влажность воздуха выше 40%, то влага может конденсироваться в капиллярах между структурными единицами. Гидратационная и капиллярная влага не имеют резкого разграничения, поэтому невозможно точно определить количество гидратационной влаги.

Количество капиллярной влаги в коже зависит от параметров воздуха: чем выше относительная влажность и ниже

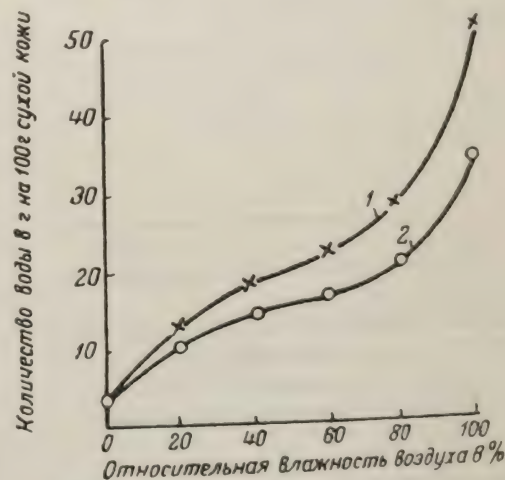


Рис. 53. Влияние относительной влажности воздуха на содержание влаги в коже:

1 — хромовый опоек; 2 — опоек растительного дубления

температура воздуха, тем более крупные капилляры заполняются влагой. Однако даже при относительной влажности воздуха, равной 97 %, конденсация влаги происходит только в капиллярах, диаметр которых не превышает 1600 \AA ($1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}$) [6].

Капиллярная влага связана со стенками капилляров и тем прочнее, чем меньше их диаметр. Сила этой связи значительно меньше силы связи гидратационной влаги.

При непосредственном соприкосновении кожи с жидкой водой вода заполняет в ней все крупные пустоты; в этом случае вода носит название влаги намокания. Сила связи этой влаги с кожей ничтожна, ее можно удалить механическим путем — отжатием.

Изложенное приводит к выводу, что, кроме относительной влажности и температуры воздуха, на содержание влаги в коже влияет также ее микроструктура. Количество влаги, поглощенной из воздуха (равновесная влажность), тем больше, чем больше в коже мелких капилляров, размер которых не превышает $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Количество влаги намокания определяется наличием в коже крупных капилляров, общий объем которых примерно в 10 раз превышает объем мелких капилляров [6].

На рис. 53 видно, что на содержание влаги в коже влияет вид дубления. Равновесная влажность хромовой кожи выше, чем кожи растительного дубления.

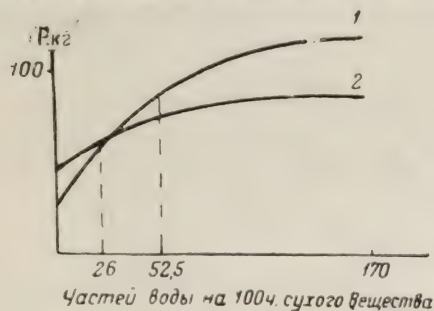


Рис. 54. Зависимость прочности кожи при растяжении от содержания в ней влаги:

1 — кожа растительного дубления; 2 — хромовая кожа

щина, площадь кожи и некоторые другие. Влияние влаги на прочность кожи при растяжении можно видеть на рис. 54 [7].

Весьма важным следует признать влияние влажности на площадь кожи. При изменении относительной влажности воздуха от 0 до 100 % прирост площади кож растительного дубления составляет 6,5 %, кож хромового дубления — 18 %.

Кожи, выпускаемые заводами, должны иметь определенную влажность, которая согласно ГОСТ должна быть не более 16 %: это возможно при условии, если относительная влажность окружающего воздуха не будет превышать 80 %.

Содержание влаги в коже зависит также от веществ, применяемых для наполнения и жирования кожи. Наполнение глюкозой, как известно, повышает гигроскопичность кожи, жирование — понижает равновесную влажность: для сильно жированных кож она равна приблизительно 12 %, с умеренным содержанием жира — 14—16 %.

В зависимости от содержания влаги в коже изменяются ее физические свойства: предел прочности при растяжении, тол-

Этот коэффициент равен 5,75, а для кож

Рядом исследований износом кожи и ее повреждению, если кожа подвергается воздействию влаги.

Порча тканей при обработке или выделке, вызываемая термическими и механическими факторами, также вызывает повреждение.

О порче тканей при хранении и транспортировке также следует помнить.

Детали изделий, выкроенные из кож, величина влажности которых значительно отличается от норм, установленных ГОСТ, в дальнейшем изменяют свои размеры, что отрицательно влияет на качество готовых изделий.

ГОЛЬЕВОЕ ВЕЩЕСТВО

Гольевое вещество — главная составная часть кожи — определяется по методу Кьельдаля. Сущность этого метода заключается в определении содержания в коже азота, после чего умножением полученной величины на соответствующий коэффициент определяют количество гольевого вещества.

Таким образом, гольевое вещество будет отражать содержание в коже белков, перешедших из шкуры, лишь в том случае, если в процессе выделки в кожу не были введены другие азотсодержащие вещества.

Количество азота определяют следующим образом. Навеску кожи полностью растворяют в концентрированной серной кислоте при нагревании. Азот в присутствии щелочи выделяют в виде аммиака и количественно улавливают.

Коэффициент для пересчета количества азота, полученного при анализе, на количество гольевого вещества вычисляют на основании данных о процентном содержании азота в коллагене шкур разных видов. Так, чтобы определить количество гольевого вещества в кожах, выделанных из шкур крупного рогатого скота, берут коэффициент 5,62, поскольку в коллагене этого вида шкур содержится 17,8% азота:

$$\frac{100}{17,8} = 5,62.$$

Этот коэффициент для кож, выделанных из шкур коз и оленей, равен 5,75, а для кож из шкур овец — 5,85.

Рядом исследований установлена обратная зависимость между износом кожи и содержанием в ней гольевого вещества при условии, если кожа получила нормальное дубление и не произошло повреждения волокон кожи и глубокого изменения гольевого вещества в связи с его порчей.

Порча гольевого вещества может произойти при неправильной обработке или небрежном хранении шкур под влиянием химических и термических воздействий, а также гнилостных процессов, вызывающих распад (гидролиз) или сваривание коллагена; чрезмерные механические воздействия на шкуру или полуфабрикат также вызывают повреждение волокон.

О порче коллагена вследствие распада обычно судят по количеству растворимого гольевого вещества в 0,1 н. растворе соды;

в кожах нормального качества содержание его не превышает 0,8% (по отношению к навеске) при условии, если в процессах производства не ввели в кожу растворимые азотсодержащие вещества. Повреждение волокнистой структуры кожи может быть обнаружено микроскопическим анализом.

Разрушение коллагена и волокон резко ослабляет сопротивление кожи разрыву и вызывает такие пороки, как отдушистость, садку лица и т. д.

Количество гольевого вещества в разных кожах колеблется в весьма широких пределах. Например, в подошвенных кожах от 28 до 50%, в кожах для верха обуви — от 50 до 70%.

ЖИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Содержание жира в коже определяют экстрагированием в аппарате Зайченко или Сокслета с последующей отгонкой растворителя и сушкой экстракта в сушильном шкафу при температуре 130° в течение одного часа. Изменение режима сушки может изменить данные анализа вследствие улетучивания или окисления жира.

Содержание жира определяют по сухому остатку после сушки экстракта.

При химическом анализе кожи определяют не только собственно жир, но и жироподобные продукты, способные растворяться в органическом растворителе. Поэтому большое значение при определении жира имеет подбор растворителя, поскольку в процессе производства в кожу могут вводиться разнообразные жирующие вещества: животные жиры, растительные масла и продукты их переработки (сульфированные масла), минеральные масла, дегти, мыла и воски. Эти жирующие вещества могут извлекаться из кожи в различной степени, в зависимости от вида растворителя.

Согласно ГОСТ 938—45, допускаются для применения следующие органические растворители: петролейный эфир, хлороформ, дихлорэтан, метиловый спирт и этиловый эфир.

Содержание жира в кожах различных видов колеблется весьма значительно, например, в коже для низа обуви содержится 3—4% жира, в хромовых кожах для верха обуви — 3—10%, в обувной юфти — не менее 22%.

С содержанием жира связаны такие свойства кожи, как способность поглощать или пропускать воду, способность деформироваться и сопротивляться разрушающим усилиям. Например, с увеличением содержания жира увеличиваются водоустойчивость кожи, тягучесть и предел прочности при растяжении. Имеются сведения, что обработка подошвенных кож горячим раствором жира или воска увеличивает носкость подошвы [8].

ЗОЛА

Под названием зола подразумевают минеральные вещества, которые остаются после сжигания кожи. Эти вещества в некотором количестве имеются и в шкуре, но в основном накапливаются в коже при выделке, особенно в процессах золения, дубления и наполнения.

В кожах растительного дубления при отсутствии утяжелителей, содержащих минеральные вещества, количество золы обычно не превышает 2%, в кожах хромового дубления доходит до 10%, главным образом за счет окиси хрома.

Показатель зольности не имеет определенной связи с качеством кожи и служит обычно для контроля правильности проведения технологических процессов (обеззоливания, дубления, наполнения).

ВЫМЫВАЕМЫЕ ВОДОЙ

Вымываемые водой общие определяют взбалтыванием обезжиренной навески кожи с определенным количеством воды в течение 2 час., после чего следуют выпаривание водной вытяжки и сушка полученного остатка.

Поскольку в процессе взбалтывания кожи с водой могут произойти некоторое раздубливание кожи и гидролиз белковых веществ, количество вымываемых зависит от интенсивности взбалтывания. Поэтому анализ должен выполняться в строго стандартных условиях.

Неорганическая часть общих вымываемых, получаемая при сжигании сухого остатка, представляет собой вымываемые неорганические, состоящие из минеральных веществ, содержащихся в коже.

Разность между общими и неорганическими вымываемыми составляет органическую часть общих вымываемых и называется вымываемыми органическими.

Следует отметить, что при сжигании сухого остатка могут улетучиваться некоторые минеральные вещества (сульфат аммония), что несколько изменит соотношение между неорганическими и органическими вымываемыми.

Вымываемые водой главным образом присущи кожам, выдубленным с применением растительных и синтетических дубящих веществ, и состоят из таннидов и нетаннидов дубильного сока, органических и неорганических наполнителей и растворимого гольевого вещества.

Содержание вымываемых водой в подошвенных кожах для ниточно-клеевых методов крепления не должно превышать 20—25%, в юфти — 5—6%.

Исследованием природы вымываемых водой [9] было установлено, что при отсутствии наполнителей они состоят из свободных и связанных вымываемых. Первые заполняют поры кожи; ко-

личество их связано в основном с концентрацией дубильного сока в последней стадии дубления и интенсивностью последующей промывки; вторые адсорбированы на поверхности волокон кожи, и количество их зависит главным образом от суммарной поверхности волокон, величина которой связана с разделением структурных элементов дермы в подготовительных (преддубильных) процессах.

Вымываемые водой характеризуют в основном наполнение кожи; излишнее количество их, как было установлено, отрицательно влияет на эксплуатационные свойства кожи.

СВЯЗАННЫЕ ДУБЯЩИЕ

Определение общего содержания дубящих в коже растительного дубления возможно лишь косвенным путем. В коже минерального дубления, например в хромовой, их определяют непосредственно; при этом о количестве связанных дубящих судят по содержанию хрома, который обычно при анализе пересчитывают на окись хрома.

Существует два метода определения хрома: с предварительным озолоением кожи и с предварительным растворением ее в концентрированной серной кислоте. В обоих случаях образовавшиеся хромовые соединения с помощью окислителей переводят в хромовую кислоту, которую определяют иодометрическим способом.

В кожах растительного дубления связанные дубящие рассчитываются как разность между 100 и суммарным количеством (в процентах) гольевого вещества, жира, золы и вымываемых водой (органических). При таком методе определения связанных дубящих на его результате отражаются все неточности, получающиеся при анализе других составных частей кожи.

Содержание окиси хрома в кожах хромового дубления колеблется в пределах 2,7—6%, или в пересчете на гольевое вещество от 4 до 12% (в зависимости от проведения подготовительных процессов, метода и режима дубления).

Содержание связанных дубящих в коже растительного дубления зависит от ее назначения. Так, в кожах для верха обуви оно составляет 15—20%, в стелечных — 20—30%, в подошвенных — 25—30%. Количество связанных дубящих в коже зависит от состояния микроструктуры шкуры перед дублением, метода и режима дубления.

Отношение количества связанных дубящих в коже растительного дубления к количеству гольевого вещества, выраженное в процентах, называется числом продуба, или коэффициентом дубности K_d :

$$K_d = \frac{D}{G} 100,$$

где D — количество связанных дубящих,
 G — количество гольевого вещества.

Величина коэффициента продуба 30—40%, под влиянием крепления — не менее 20%. При анализе хромового дубления, но суммарно, непосредственно, а также в составе комплексной соли, а также в составе растительного дубления, влияет также на величину этого закисления, а также в составе комплексной соли, связанной с кожей, в мочках в своих работах, в хромовой соли в 2,2%.

Известно, что при дублении элементов структуры, что упрощает ее, температуры сваривания кож (приведенного к гольевому) уменьшение общей деформации упругости [10]. Повидимому, элементы характеризуют единицу веса гольевого вещества, который в прямой связи.

По некоторым данным, в верхнем слое хромового дубления. Для увеличения плотности переплетения кон и содержание окиси хрома.

Следует отметить, что температура сваривания объемный выход (содержание хрома, но и от характера дубления).

Нормально выделенная кислота имеет вид 3,8—5,5 [13].

Кислота в коже, быть связанной со структурой, в состав содержащегося в процессе гидролиза, может накапливаться.

О кислотности и ее влиянии на структуру кожи.

Сравнивать с другими структурами, с которыми структура кожи.

Величина коэффициента дубности юфти обычно бывает в пределах 20—40 %, подошвенных кож винтово-шпилечных методов крепления — не менее 60 % и может доходить до 90 %.

При анализе хромовой кожи все составные части определяют непосредственно, но сумма их всегда меньше 100 (92—96). Причина этого заключается в том, что хром в коже находится в виде комплексной соли, а расчет при анализе ведут на окись хрома. Это влияет также на величину коэффициента дубности кож хром-растительного дубления, так как определить количество хромовой соли, связанной с кожей, обычным анализом невозможно. Д. Н. Жемочкин в своих работах установил, что количество в коже связанной хромовой соли в 2,29 раза больше, чем окиси хрома.

Известно, что при дублении происходит молекулярное скрепление элементов структуры коллагена частицами дубящих веществ, что упрочивает ее. Это подтверждается увеличением температуры сваривания кожи и предела прочности при растяжении (приведенного к гольевому веществу)¹. Кроме того, наблюдается уменьшение общей деформации кожи при сжатии и увеличение ее упругости [10]. Повидимому, интенсивность скрепления структурных элементов характеризуется количеством связанных дубящих на единицу веса гольевого вещества (коэффициентом дубности) и находится в прямой связи с эксплуатационными свойствами кожи.

По некоторым данным на удлинение к моменту разрыва лицевого слоя хромовой опойка оказывает влияние содержание в нем хрома. Для увеличения этого показателя кожа должна иметь плотное переплетение хорошо дифференцированных пучков волокон и содержание окиси хрома в ней должно быть не менее 4 % [11].

Следует отметить, что такие показатели хромовой кожи, как температура сваривания, усадка под действием горячей воды и объемный выход (см. стр. 187) зависят не только от количества хрома, но и от характера комплексных хромовых солей, применяемых для дубления [12].

КИСЛОТНОСТЬ

Нормально выдубленная кожа растительного дубления всегда имеет кислую реакцию, величина рН водной вытяжки обычно равна 3,8—5,5 [13].

Кислота в коже может находиться в свободном состоянии и быть связанной со структурными элементами, а также входить в состав содержащихся в коже солей и других соединений. В процессе гидролиза солей и соединений, содержащих кислоту, она может накапливаться в коже в свободном виде.

О кислотности кожи судят по рН вытяжки, полученной настаиванием 2 г кожи в 100 мл 0,1 н. раствора хлористого

¹ Сравнивать сопротивление кожи и шкуры растягивающим или сжимающим усилиям следует для увлажненных образцов, так как структурные элементы сухой шкуры склеены.

калия. Чтобы судить о характере кислот, поступают следующим образом. Навеску кожи в 1 г обрабатывают 50 мл воды в течение 24 час. при периодическом взбалтывании. Затем определяют рН раствора электрометрическим способом. 10 мл раствора разбавляют в мерной колбе до 100 мл и вторично определяют рН. После разбавления величина рН раствора увеличивается, но разность между величинами первого и второго определений зависит от того, какие кислоты присутствуют в коже: слабые или сильные. Если разность больше 0,6, считают, что в растворе присутствуют сильные минеральные кислоты или щавелевая кислота; величина разности меньше 0,6 свидетельствует о присутствии слабых органических кислот.

В последнее время получил распространение метод потенциометрического титрования водной вытяжки. При пользовании этим методом необходимо, чтобы водная вытяжка кожи получалась при полном отсутствии углекислого газа в окружающей атмосфере; в таких же условиях должно проводиться титрование.

Водную вытяжку получают настаиванием 1 г кожи в 400 мл воды; титрование производят 0,01 н. раствором едкого натра до $\text{pH} = 8$. Потенциометрическое титрование дает возможность определить свободную кислоту. Комбинируя этот метод с пропусканием водной вытяжки через органолит (смола, полученная конденсацией квебрахового экстракта с формалином), который способен поглощать катионы солей из раствора и отдавать эквивалентное количество водородных ионов, можно определить кислоту, входящую в состав растворимых солей; количество этой кислоты рассчитывается по разности между результатами второго и первого определений. Если навеску кожи обработать раствором едкого натра и пропустить этот раствор через органолит, то определится кислота не только свободная и входящая в состав растворимых солей, но и кислота, связанная с кожей; последняя рассчитывается по разности между третьим и вторым определениями.

Содержание в коже кислоты, особенно минеральной, отрицательно влияет на ее качество в процессе хранения. Вредно действует на кожу главным образом свободная кислота, которая разрушает ее. Однако отрицательное влияние оказывает и связанная кислота, которая вследствие гидролитических процессов может выделяться в свободном виде.

Для хромовой кожи принято определять основность на волокне. Сущность этого метода заключается в следующем. Определяют кислотность кожи (кислота свободная и связанная с хромом) обработкой ее 0,1 н. раствором бикарбоната натрия; рассчитывают количество хрома, которое может быть связано найденным количеством кислоты; вычитают его из общего количества хрома в коже; разность, отнесенная к общему количеству и

6. ПОКАЗАТЕЛИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Физико-механический анализ кожи, наряду с химическим, является одним из основных методов исследования ее свойств. Он позволяет установить, насколько хорошо кожа соответствует требованиям, предъявляемым к ней в процессе эксплуатации. В создании и совершенствовании методов физико-механического анализа большой вклад внесли проф. Г. Г. Поваров, А. Д. Кукаркин, Е. Н. Овечкин и др.

В области физико-механического анализа кожи большое значение имеет определение ее прочности. Прочность — это способность кожи сопротивляться разрыву под действием внешних сил. Она зависит от многих факторов, в том числе от содержания влаги, температуры, скорости растяжения и т.д.

Ниже приведены основные показатели физико-механического анализа кожи.

Различают кажущийся и реальный удельный вес. Кажущийся удельный вес (d) — это вес единицы объема кожи, включая поры.

Реальный удельный вес (d_r) — это вес единицы объема кожи, исключая поры.

Для определения реального удельного веса кожу высушивают до постоянной массы.

Для определения прочности кожи проводят испытания на разрыв.

выраженная в процентах, будет показывать величину основности на волокне.

Несмотря на условность этой величины (зависит от количества свободной кислоты в коже), она связана с некоторыми свойствами кожи. Например, с уменьшением основности на волокне понижается температура сваривания кожи и увеличивается ее усадка при нагревании в кипящей воде (проба на «кип»); если основность на волокне превышает 80%, то обычно появляется садка лица кожи.

6. ПОКАЗАТЕЛИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Физико-механический анализ позволяет выявить ряд весьма ценных свойств кожи, например, сопротивляемость механическим усилиям, отношение к действию воды и водяных паров, к действию тепла и некоторые другие, по числовым показателям которых в определенной степени можно судить об качестве кожи.

В создании и совершенствовании методов физико-механического анализа большая заслуга принадлежит советским ученым, особенно проф. Г. Г. Поварнину, а также научным сотрудникам ЦНИКП А. Д. Кукаркину, А. И. Позняку, и Н. Д. Закатовой и УкрНИКП Е. И. Овечкису. В последнее время, благодаря исследованиям в области физико-механического анализа, проводимым ЦНИКП, большое значение для испытания подошвенных кож начинает приобретать метод истираемости кожи, который, как показывают соответствующие работы, хорошо увязывается с опытной ноской.

Ниже приведено описание наиболее важных показателей физико-механического анализа кожи, характеризующих ее качество.

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС

Различают кажущийся и истинный удельный вес кожи. Кажущийся удельный вес (d_1) или просто удельный вес — это вес единицы объема кожи (с объемом пор). Истинный удельный вес (d_2), или удельный вес плотного вещества, представляет собой вес единицы объема плотного вещества кожи (без пор).

Величина кажущегося удельного веса кож разных видов колеблется сравнительно в широких пределах, величина истинного удельного веса — в пределах 1,26—1,90.

Для определения кажущегося удельного веса образец кожи взвешивают и опускают в измерительный сосуд со ртутью; по объему вытесненной ртути определяют объем образца.

Для определения истинного удельного веса взвешенный образец кожи погружают в жидкость, которая способна проникать внутрь кожи и заполнять пустоты, но не способна вызывать набу-

хание кожи и вымывать из нее составные части. Обычно в этих случаях применяют ксилол или керосин.

Пустоты, или поры, образуются в коже межволоконными пространствами, волосными каналами, каналами потовых и сальных желез. Объем пор в процентах от объема кожи называется пористостью.

Связь между пористостью, истинным и кажущимся удельным весом определяется на основании следующих простых рассуждений. Вес плотного вещества в единице объема кожи равен весу этой кожи, т. е. d_k ; объем плотного вещества в единице объема кожи равен частному от деления веса плотного вещества d_k на его удельный вес d_u , т. е. $\frac{d_k}{d_u}$; отсюда объем пор в единице объема кожи будет равен $1 - \frac{d_k}{d_u}$. Пористость получим по следующему равенству:

$$P = \frac{d_u - d_k}{d_u} 100.$$

Кажущийся удельный вес является функцией истинного удельного веса и пористости; это становится очевидным, если последнее равенство преобразовать следующим образом:

$$d_k = d_u (1 - 0,01 P).$$

В табл. 19 приведены величины кажущегося и истинного удельного веса, а также пористости кож разных видов.

Таблица 19

Виды кож	Удельный вес в г/см ³		Пористость в %
	кажущийся	истинный	
Растительного дубления для низа обуви	0,99—1,24	1,4—1,9	29—47
Растительного дубления для верха обуви из шкур крупного рогатого скота, конских, овечьих, козых	0,6—1,0	1,28—1,46	22—68
Хромовые для верха обуви из шкур крупного рогатого скота, шеврет и шевро	0,42—0,72	1,26—1,42	47—58
Замша жировая	0,23—0,42	1,3—1,4	67—77

На величину истинного удельного веса влияет химический состав, который связан с выполнением производственных процессов. Следовательно, величина истинного удельного веса кожи в основном зависит от метода ее выделки.

Пористость кожи зависит от плотности шкуры, т. е. компакт-

ности укладки ее структурных элементов, и от характера производственной обработки, связанной с уплотнением или разделением волокнистой структуры шкуры.

Следовательно, кажущийся удельный вес кожи является функцией микроструктуры шкуры и метода выделки.

При определении пористости учитываются не только поры, которые можно обнаружить под микроскопом в виде межпучковых пространств волосяных каналов, а также каналов потовых и сальных желез, но и так называемые ультрапоры, не видимые с помощью обыкновенного микроскопа и определяемые по адсорбционным свойствам кожи.

Так как с пористостью связаны воздухопроницаемость, теплопроводность, намокаемость, водопроницаемость и проницаемость кожи для водяных паров, ее кажущийся удельный вес может служить косвенной характеристикой этих свойств.

С кажущимся удельным весом кожи связан также ее объемный выход V_R — величина, которая служит для характеристики формирования кожи (предложена проф. Я. П. Беркманом).

Весовой выход R кожи определяется содержанием в ней белковых веществ. Так, если кожа содержит Γ процентов белковых веществ, то весовой выход будет:

$$R = \frac{100}{\Gamma} 100 = \frac{100^2}{\Gamma}.$$

Как известно, основной частью кожи являются белки (гольевое вещество), и чем больше кожи получается из 100 частей гольевого вещества, тем более выгодным является производство. Следовательно, чем больше величина R при одинаковой потере белка в процессах производства, тем выше его рентабельность.

Объемный выход кожи V_R равен частному от деления весового выхода R на удельный вес кожи d_k :

$$V_R = \frac{100^2}{\Gamma d_k}.$$

Величина V_R кож разных видов различна, например, для хромовой кожи она составляет 150—200 дм^3 на 100 кг белковых веществ (или, как принято говорить, на 100 кг гольевого вещества), для кожи растительного дубления — 200—400 дм^3 .

Следовательно, объемный выход является величиной, которая определяет собой объем кожи, содержащий 100 весовых частей гольевого вещества. Большое влияние на объемный выход оказывает процесс дубления, в частности применяемые дубильные вещества.

УДЛИНЕНИЕ

Кожа подвергается растяжению при изготовлении из нее изделий и при эксплуатации их. Числовые величины деформаций, происходящих в процессе растяжения кожи, в значительной степени определяют ее качество.

Как уже было отмечено, общая деформация складывается из упругой и остаточной; упругая деформация происходит вследствие разгибания и растяжения структурных элементов, остаточная — вследствие перемещения их относительно друг друга (ориентации).

В связи с этим различают удлинение кожи общее или просто удлинение, упругое и остаточное; все виды удлинений выражают в процентах от первоначальной длины образца кожи. Испытание кож на удлинение проводится на маятниковых динамометрах с автоматическим прибором для записи диаграммы растяжения.

Общее удлинение, или тягучесть ϵ , кожи представляет собой отношение разности длины образца в состоянии растяжения и образца до испытания к первоначальной его длине, т. е.

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0},$$

где l_0 — первоначальная длина образца;

l — длина образца в состоянии растяжения при удельной нагрузке 1 кг/мм^2 .

Так же можно определить показатель упругого, или эластического, удлинения, представляющий собой отношение разности длины образца кожи в состоянии растяжения и образца после растяжения к первоначальной его длине. Назовем этот показатель коэффициентом упругой, или эластической, деформации.

Величину остаточного удлинения определяют как отношение разности длины образца кожи, подвергавшегося растяжению, и образца до испытания к первоначальной длине образца. Этот показатель называется коэффициентом остаточной деформации.

При сравнении тягучести образцов различных кож надо подвергать их растяжению при определенной нагрузке на единицу поперечного сечения образца; величина такой нагрузки принята в 1 кг/мм^2 . При изучении закономерностей, связанных с удлинением кожи, необходимо пользоваться величинами удлинений образцов, вырезанных в определенном направлении.

В лабораторной практике для характеристики тягучести кож принимают среднюю величину удлинений образцов, вырезанных в продольном и поперечном направлениях, т. е. вдоль хребтовой линии и перпендикулярно ей. Среднее значение недостаточно полно характеризует удлинение кожи, поскольку не исключен случай,

когда величина удлинения
кожи могут значительно
различаться в разных
направлениях. Поэтому
мерной тягучести кожи
жесточким признаком ее
качества.

Удлинение является
физико-механическим
свойством, которое
суждений об ее качестве.
ства кожи, происходящие
тальному растяжению,
так, тягучесть хромовых
того сорта, должна быть
этого показателя ниже 15%
кожи вследствие больших
кожи.

Для кожи, применяемой
шое значение и показатель
готовлении отдельных детал
форма, что возможно лишь
при наличии пластических

Определенный минимум
кожи и в готовом изделии
Например, в первый период
был подогнан по ноге нос
влять свою форму соответс
кожа в этом случае вы
вследствие постоянно зат

Упругие свойства ко
иесе эксплуатации изде
усилии изделие должно
форму, что потребует оп
упругой она окажется т

Некоторый минимум
готовлении изделий; на
деталей обуви шов бу
чае, если отверстия, об
метре после прокалыва

Характеризовать о
деформации должны п
при определенной на
различия (1 кг/мм

Можно привести
удлинения при оцен
даю прямую зависи
верха обуви и чис
общее удлинение

когда величины показателей продольных и поперечных удлинений кожи могут значительно отличаться одна от другой. Отношение величин удлинений образцов, вырезанных во взаимно перпендикулярных направлениях, близкое к единице, свидетельствует о равномерной тягучести кожи в разных направлениях, что является положительным признаком ее качества.

Удлинение является одним из наиболее важных показателей физико-механического анализа кожи особенно мягких видов при суждении об ее качестве. Например, в процессе обувного производства кожи, предназначенные для верха обуви, подвергаются значительному растяжению, что требует от них определенной тягучести; так, тягучесть хромовых кож, выделанных из шкур крупного рогатого скота, должна быть равной 15—30%; при снижении величины этого показателя ниже 15% могут образоваться трещины на лице кожи вследствие больших напряжений в процессе ее растяжения.

Для кожи, применяемой в обувном производстве, имеет большое значение и показатель остаточного удлинения, так как при изготовлении отдельных деталей обуви им придается определенная форма, что возможно лишь посредством необратимой деформации при наличии пластических свойств кожи.

Определенный минимум остаточной деформации требуется для кожи и в готовом изделии, особенно в начале его эксплуатации. Например, в первый период носки ботинка, как бы он хорошо ни был подогнан по ноге носчика, отдельные его детали будут изменять свою форму соответственно форме ноги. Абсолютно упругая кожа в этом случае вызовет преждевременную усталость ноги, вследствие постоянно затрачиваемых усилий на деформацию.

Упругие свойства кожи необходимы главным образом в процессе эксплуатации изделий: после устранения деформирующих усилий изделие должно принимать первоначальные размеры и форму, что потребует определенной упругости кожи, и чем более упругой она окажется, тем лучше изделие будет сохранять свой вид.

Некоторый минимум упругих свойств кожи требуется и при изготовлении изделий; например, при ниточном методе крепления деталей обуви шов будет иметь красивый вид лишь в том случае, если отверстия, образуемые иглой, будут уменьшаться в диаметре после прокалывания.

Характеризовать способность кожи к остаточной и упругой деформации должны показатели остаточного и упругого удлинения при определенной нагрузке на единицу поперечного сечения образца кожи (1 кг/мм^2).

Можно привести примеры, указывающие на большое значение удлинения при оценке качества кожи. Так, проф. Егоркин наблюдал прямую зависимость между тягучестью хромовых кож для верха обуви и числом изгибов их до появления трещины. Кож, общее удлинение которых было равно 20% (при нагрузке

в 1 кг/мм^2), дали трещины при числе изгибов свыше 13 тыс., на кожах, удлинение которых составляло 10%, были обнаружены трещины при числе изгибов около 5 тыс., т. е. более тягучие кожи примерно в 2,5 раза оказались более устойчивыми к многократному изгибу, чем кожи менее тягучие. Известно, что кожа в деталях верха обуви многократно изгибается при небольшом растягивающем усилии. Прямая зависимость между тягучестью и сопротивлением многократному изгибу показывает, что удлинение может служить характеристикой эксплуатационных свойств кожи. Так как детали обуви в процессе носки подвержены в основном упругой деформации, особое значение для оценки качества кожи имеет упругое удлинение.

Под влиянием механических воздействий, ведущих к уплотнению или разрыхлению структуры кожи, при изменении ее влажности, а также при введении веществ, увеличивающих или уменьшающих трение между структурными элементами кожи, разные виды удлинений ее могут изменяться; например, хорошо известно, что если подвергать кожу повторным растяжениям с усилием определенной величины, то она становится менее тягучей; при этом уменьшаются ее упругое удлинение и интенсивность нарастания остаточного удлинения. Повторные растяжения приводят кожу к такому состоянию, что она при данной нагрузке начинает обна- руживать только упругие деформации.

Уменьшение тягучести и упругого удлинения, наблюдаемое у подошвенной кожи под влиянием прокатки, у мягких хромовых кож происходит при прессовании. В этом же направлении изменяются свойства кожи при отложении в ней клейких веществ (продукты гидролиза белков, таниды); при этом одновременно уменьшается остаточное удлинение. Наоборот при введении в кожу жирующих веществ наблюдается увеличение тягучести и пластического удлинения.

Процессы, вызывающие разделение волокнистой структуры кожи, например тяжка на тянущно-мягчи́льной машине, приводят к увеличению тягучести и упругого удлинения кожи; одновременно увеличивается ее остаточное удлинение [15]. Для иллюстрации приводим некоторые цифровые данные. Например, после десяти следующих одно за другим растяжений ремешков кожи наблюдались изменения удлинений (в процентах), показанные в табл. 20. Растяжения производились при нагрузках, приблизительно равных половине предела прочности. Как видно из табл. 20, повторные растяжения кожи способствовали уменьшению ее тягучести; при этом юфть и подошвенный чепрак стали почти полностью упругими. После уплотнения подошвенного чепрака

После уплотнения подошвенного чепрака в процессе прокатки (общее давление катка 15 т, влажность кожи перед прокаткой около 20%) снизились тягучесть кожи с 14,33 до 11,89% и упругое удлинение с 9,95 до 8,11%.

Кожа	Удельные показатели расхода		
	общее	акриловое	углеродное
Юфть неотделанная	30,3	13,8	16,5
Чепрак подшвенный	17,8	7,0	10,8
Опоек хромовый	29,3	16,5	12,8

Примечание.
жуют остаточное и уп
В табл. 21 показан
(в процентах) после тя

Номер образца	Процесс
1	Тяжка первая . .
2	" вторая . .

Указанные выше
влиянием разных фак-
Остаточная дефо-
ции ее структурных э-
сительно друг друга
разгибания отдель-
тяжения. Как видно
отдельные участки
распрямляются и пр-
Понижение сп-
удлинения при повт-
каждого растяжени-

¹ В этих опытах грузки при растяжении ее прочностного предела

Таблица 20

Кожа	Удлинение исходных ремешков в %			Коэффициент пластичности	Коэффициент упругости	Удлинение ремешков после растяжения в %			Коэффициент пластичности	Коэффициент упругости
	общее	остаточное	упругое			общее	остаточное	упругое		
Юфть неотделанная	30,3	13,8	16,5	45,5	54,5	10,5	ок. 0,2	10,3	1,8	98,2
Чепрак подошвенный . . .	17,8	7,0	10,8	39,5	60,5	8,7	ок. 0,2	8,5	2,3	97,7
Опоек хромовый .	29,3	16,5	12,8	56,3	43,7	8,4	0,6	7,8	7,0	93,0

Примечание. Коэффициенты пластичности и упругости выражают остаточное и упругое удлинение в % от общего.

В табл. 21 показаны изменения удлинений хромового опойка (в процентах) после тяжки на тянуще-мягчильной машине¹.

Таблица 21

Номер образца	Процесс	Общее удлинение в %				Упругое удлинение в %			
		до опыта Δl_0	после опыта Δl_1	$\Delta l_1 - \Delta l_0$	$\frac{\Delta l_1 - \Delta l_0}{\Delta l_0}$	до опыта Δl_0	после опыта Δl_1	$\Delta l_1 - \Delta l_0$	$\frac{\Delta l_1 - \Delta l_0}{\Delta l_0}$
1	Тяжка первая . .	26,2	28,4	2,2	8,4	16,0	17,6	1,6	10,0
2	„ вторая . .	36,1	39,9	3,8	10,5	20,5	21,5	1,0	4,9

Указанные выше изменения показателей удлинения кожи под влиянием разных факторов можно объяснить следующим образом.

Остаточная деформация кожи является результатом ориентации ее структурных элементов, необратимых перемещений их относительно друг друга; упругая деформация является результатом разгибания отдельных участков структурных элементов и их растяжения. Как видно из рис. 50—52, по мере растяжения кожи отдельные участки пучков волокон разгибаются; при этом пучки распрямляются и приобретают вид натянутых нитей.

Понижение способности кожи к образованию остаточного удлинения при повторных растяжениях объясняется тем, что после каждого растяжения под влиянием растягивающих усилий струк-

¹ В этих опытах, как и в случае повторных растяжений, величина нагрузки при растягивании кожи на динамометре составляла примерно половину предела ее прочности.

уменьшается вследствие необратимого смещения волокон в пучках, вызывающего остаточную деформацию пучков и необратимое изменение их размеров и формы. В связи с этим уменьшаются и перемещения пучков, так как величина l становится меньше, что приводит к уменьшению упругого удлинения кожи.

Снижению упругого удлинения кожи способствует также уменьшение угла наклона пучков по мере их ориентации под влиянием повторно растягивающих усилий, вследствие чего ослабляется действие на пучки волокон изгибающих сил, которые вызывают перемещение пучков [5].

Упругое удлинение кожи при данной нагрузке было бы минимальным, если бы пучки волокон полностью распрямились в направлении приложенного усилия, т. е. подверглись бы только растяжению.

Уменьшение упругого удлинения зависит от величины усилия, приложенного при растяжении кожи, и компактности переплетения структурных элементов: большая величина растягивающего усилия приводит к более интенсивному уменьшению упругого удлинения; при большей компактности структурных элементов уменьшение упругого удлинения менее значительно, чем при меньшей компактности.

Увеличение упругого удлинения кожи при разрыхлении ее структуры можно объяснить большей подвижностью структурных элементов, которую они приобретают после разъединения, вследствие чего повышается способность их к перемещению при разгибании; при уплотнении структуры кожи в процессе прокатки способность структурных элементов к перемещению уменьшится, что приведет к уменьшению упругого удлинения.

Уменьшение тягучести, упругого и остаточного удлинений кожи при отложении в ней клейких веществ происходит вследствие увеличения трения между структурными элементами, которое понижает способность этих элементов к ориентации и перемещению под влиянием изгибающих сил.

Введение в кожу жирющих веществ, уменьшающих трение между структурными элементами, делает их более подвижными, а это приводит к повышению тягучести кожи. Следует, однако, отметить, что некоторые жирющие вещества не только уменьшают трение между пучками волокон, но, как установлено А. А. Пчелиным [17], разделяют пучки на более мелкие структурные элементы, увеличивая тем самым их подвижность.

Влияние увлажнения на деформацию кожи, в частности в процессе растяжения, весьма значительно. Влага проникает в капилляры кожи, разрыхляет ее структуру, разъединяя структурные элементы и уменьшая таким образом силы притяжения между ними; одновременно, заполняя в коже крупные пустоты (поры), влага уменьшает трение между структурными элементами. Такое действие влаги на кожу увеличивает ее тягучесть.

Однако упругое и остаточное удлинения кожи под действием влаги в зависимости от вида дубления могут изменяться по-разному.

При увлажнении кож хром-растительного дубления увеличивается остаточное удлинение и уменьшается упругое, при увлажнении же кож хромового дубления наблюдается обратное явление. Например, в работах автора увлажнение юфти (неотделанной) с 18 до 33% привело к увеличению остаточного удлинения на 1,9% и к уменьшению упругого на 1,1%, увлажнение же хромового

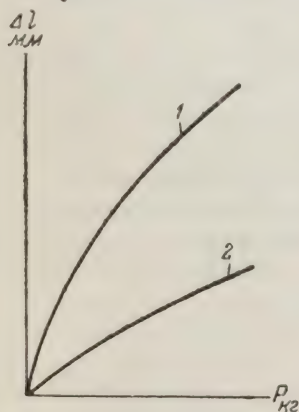


Рис. 55. Графики растяжения хромового опойка: 1—при первом растяжении; 2—после десяти повторных растяжений

опойка с 18 до 36% вызвало увеличение упругого удлинения на 4,5% и уменьшение остаточного на 3,1%; в первом случае упругость уменьшилась примерно на 6%, во втором — увеличилась на 11%. При растяжении нагрузка на ремешок (ширина ремешка 20 мм) составляла 45 кг для юфти и 20 кг для хромового опойка.

Определенный интерес представляет график растяжения кожи.

Поскольку общее удлинение кожи складывается из упругого и остаточного, этот график должен отражать количественную зависимость между нарастанием нагрузки и суммарным нарастанием упругой и остаточной деформации. Отсюда следует, что при изучении графика вначале нужно про-

следить, как в отдельности изменяется интенсивность нарастания упругого и остаточного удлинений кожи в условиях непрерывного нарастания нагрузки.

На рис. 55 приведены графики повторных растяжений хромового опойка. Как видно, график первого растяжения, когда кожа проявляет свойства упруго-пластического материала, имеет заметную кривизну. После повторных растяжений кривая выпрямляется, причем кожа обнаруживает в основном только упругое удлинение. Следовательно, если у кожи снята пластическая деформация и она проявляет лишь упругую деформацию, зависимость между растягивающим усилием и упругим удлинением графически будет выражена прямой линией или линией, близкой по форме к прямой.

Поскольку кожа состоит из пучков волокон, подобная зависимость между растягивающим усилием и упругим удлинением должна наблюдаться и для отдельных пучков, приведенных к упругому состоянию повторными растяжениями, что и наблюдалось в работах А. Л. Зайдес [18].

Зависимость между нарастанием нагрузки и упругого удлинения обычной кожи, обладающей упруго-пластическими свойствами, непрямолинейная; это объясняется тем, что по мере растяжения кожи происходят необратимые перемещения ее структурных эле-

ментов (ориентация); в
зат к уменьшению сое
повышается, нарастание
от нарастания нагрузки
ним выражается хро
ний. По мере увеличе
структурных элемент
редь приводит к более
сравнению с нараста
между ними также до
пучков к оси удлин
Опыты показывают
действительно предст
выпуклостью к оси удл
имеет вид линии с вес
к оси удлинений. Граф
дошвенный чепрак) им
точного удлинения пре
зом, график растяжени
дой, обращенной выпу
для кож большинства
Кривизна графика
структурных элемент
мещения); по мере
тягучести кожи выпря
График растяжени
постью к оси удлин
или кривой с выпукл
наше всего наблюдаю
ных кож и сыромят
варнин [7] объяснил
Основанием этого об
ботах Г. Г. Поварни
таких кож приводит
постью к оси удлин
Особо жесткие
прямой линии, не я
ни также наблюда
отсутствие кривизны
о неспособности стр
Влияние клеящ
есть кожи достат
видно, что для хро
тины, кривая рас
кожи значительно
Кривая растя
казывает, что в

ментов (ориентация); как уже известно, эти перемещения приводят к уменьшению способности кожи к упругому удлинению, следовательно, нарастание упругого удлинения должно отставать от нарастания нагрузки; поэтому графически зависимость между ними выражается кривой, обращенной выпуклостью к оси удлинений. По мере увеличения остаточного удлинения способность структурных элементов к ориентации снижается. Это в свою очередь приводит к более интенсивному нарастанию нагрузки по сравнению с нарастанием остаточного удлинения; зависимость между ними также должна выразиться в виде кривой линии с выпуклостью к оси удлинений.

Опыты показывают, что график упругого удлинения кожи действительно представляет собой кривую линию, обращенную выпуклостью к оси удлинений. График остаточного удлинения кожи имеет вид линии с весьма малой кривизной, также обращенной к оси удлинений. График упругого удлинения жестких кож (подошвенный чепрак) имел незначительную кривизну, график остаточного удлинения представлял собой прямую линию. Таким образом, график растяжения кожи в общем должен иметь форму кривой, обращенной выпуклостью к оси удлинений, что и наблюдается для кож большинства видов.

Кривизна графика увеличивается с повышением способности структурных элементов кожи к ориентации (к необратимым перемещениям); по мере ориентации структурных элементов кривая тягучести кожи выпрямляется.

График растяжения кожи не всегда имеет вид кривой с выпуклостью к оси удлинений. Иногда он выражается прямой линией или кривой с выпуклостью к оси нагрузок. Подобные графики чаще всего наблюдаются при растяжении особо жестких подошвенных кож и сыромятных ремней. Форму этих графиков Г. Г. Поварнин [7] объяснил склеиванием структурных элементов кожи. Основанием этого объяснения служит факт, установленный в работах Г. Г. Поварнина [19] и Н. В. Чернова [1], что увлажнение таких кож приводит к образованию кривых растяжения с выпуклостью к оси удлинений.

Особо жесткие кожи, график растяжения которых имеет вид прямой линии, не являются абсолютно упругими; при их растяжении также наблюдается остаточная деформация; следовательно, отсутствие кривизны в данном случае не может свидетельствовать о неспособности структурных элементов этих кож к ориентации.

Влияние клеящих веществ на вид кривой растяжения и тягучесть кожи достаточно наглядно показано на рис. 56. Из рисунка видно, что для хромового опойка, обработанного раствором желатины, кривая растяжения изменила знак кривизны и тягучесть кожи значительно снизилась.

Кривая растяжения кожи с выпуклостью к оси нагрузок показывает, что в начале растяжения затрачиваются большие уси-

лия, поскольку при этом некоторое усилие необходимо на разъединение склеенных структурных элементов.

Имеются кривые растяжения кожи с точкой перегиба. В начале такой кривой вследствие склеивания структурных элементов наблюдается выпуклость к оси нагрузок; по мере разъединения этих элементов в процессе растяжения кожи склеивание ослабляется, кожа становится более тягучей и кривая меняет знак, образуя выпуклость к оси удлинений.

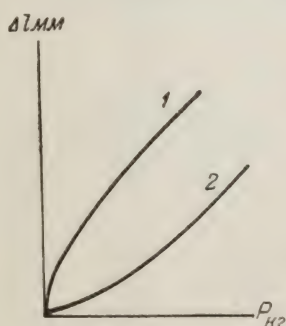


Рис. 56. Графики растяжения хромового опойка: 1 — до обработки раствором желатины; 2 — то же после обработки

Иногда кривая растяжения образует в конце участок, параллельный оси удлинений; такое явление, которое чаще всего наблюдается при растяжении кож мягких видов, носит название текучести; оно обусловлено расползанием структурных элементов кожи в процессе ее разрушения.

Таким образом, вид графика растяжения является одной из характеристик свойств кож, следовательно, по виду кривой растяжения можно судить о качестве кожи (Н. В. Чернов). Процессы производства, связанные с растяжением или уплотнением кожи, а также наполнение ее веществами, склеивающими структурные элементы, приводят к уменьшению кривизны графика растяжения.

Для характеристики свойств кожи имеет значение не только форма кривой растяжения, но и подъем ее над осью нагрузок.

При растяжении образца кожи в графике, который вычерчивается пишущим прибором динамометра, по оси абсцисс в определенном масштабе распределяется нагрузка (в килограммах), а по оси ординат — удлинение образца (в миллиметрах). При рабочей длине образца, равной 100 мм, каждый миллиметр на оси ординат будет соответствовать 1% удлинения образца. Если рабочая длина образца кожи не равна 100 мм, то для определения ее тягучести по величинам указанных ординат надо величину ординаты Δl разделить на рабочую длину l и умножить на 100.

Например, если рабочая длина образца кожи l равна 150 мм, а ордината Δl при нагрузке 1 кг/мм^2 — 30 мм, то тягучесть кожи в процентах ϵ будет:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} 100 = \frac{30 \cdot 100}{150} = 20\%.$$

Отношение нагрузки к вызываемому ею удлинению характеризует жесткость кожи, т. е. сопротивляемость деформации при воздействии растягивающих усилий. При нагрузке в 1 кг/мм^2 численно это отношение выражается частным от деления 100 на величину тягучести кожи в процентах.

Если указанное отношение для кожи обозначить через E , то на основании данных предыдущего примера будем иметь:

$$E = \frac{100}{20} = 5 \text{ кг/мм}^2$$

Величину E для кожи называют модулем упругости.

Необходимо отметить условность применимости для кожи термина модуль упругости. Этот термин может быть применен лишь к упругим материалам, для которых действителен закон Гука, когда в процессе растяжения зависимость между нарастанием длины образца и нарастанием нагрузки графически изображается прямой линией. В этом случае модуль E есть величина постоянная и характеризует сопротивляемость материала упругой деформации при растяжении; модуль, как известно, выражается в единицах силы, приходящейся на единицу площади.

Зависимость между нарастанием нагрузки и удлинения кожи графически выражается обычно кривой линией. Следовательно, величина E в данном случае является переменной. Кроме того, если даже в отдельных случаях график растяжения кожи и примет вид прямой линии, модуль не будет отражать упругую деформацию, так как подсчитывается по общему удлинению.

Для кожи, которая является упруго-пластическим материалом, величина E может характеризовать жесткость, если модуль будет рассчитываться при определенной удельной нагрузке на образец кожи (1 кг/мм^2), и правильнее было бы называть эту величину модулем жесткости.

Посредством графиков растяжения в системе координат Δl (мм) — P (кг) можно сравнивать тягучесть ремешков разных кож при условии, если ширина ремешков одинакова; для сравнения же тягучести кожаной ткани эта система не может быть использована, так как толщина кож различна; в таких случаях на основании кривых, полученных с помощью пишущего прибора динамометра, вычерчивают графики в системе координат ϵ (%) — P (кг/мм²).

Поскольку жесткость деталей, выкроенных из разных кож, зависит не только от тягучести кожаной ткани, но и от толщины кож, для определения жесткости умножают величину модуля на площадь поперечного сечения ремешка шириной 10 мм.

Ниже приведены величины жесткости для некоторых видов кож (в кг):

Шевро	20—35
Опоек хромовый	25—50
Выросток хромовый	30—60
Юфть обувная	60—130
Подошвенная кожа для крепления:	
винтово-шпильного	350 и выше
ниточно-клевого	240—400
Стелечная кожа для винтово-шпильного крепления	350 и выше

Большое значение при изучении свойств кожи имеет явление релаксации, т. е. падение с течением времени напряжения в деформированном теле, находящемся под нагрузкой.

Релаксацию обычно определяют на приборе Поляни. Сущность этого определения заключается в растягивании образца с известным усилием при неизменной деформации. Результат устанавливают по уменьшению нагрузки, приложенной в течение определенного времени.

Уменьшение нагрузки объясняется падением величины упругого удлинения в растянутом образце при нарастании остаточного удлинения, что свидетельствует об уменьшении напряжения в коже.

Внешняя нагрузка уравнивается дополнительными внутренними силами, возникающими между структурными элементами при деформации тела. Возникновение этих сил связано со смещением структурных элементов; величина их зависит от первоначального расположения элементов и сил взаимодействия между ними — факторов, определяющих качество тела, в частности его упругие свойства. Приложение нагрузки изменяет расположение структурных элементов упруго-пластического тела за определенный период времени, по истечении которого тело качественно становится иным, и в дальнейшем при той же нагрузке характер деформации меняется; в отношении кожи это выражается в уменьшении упругого удлинения.

Значительное влияние на скорость релаксации оказывает увлажнение кожи [20]. Так, при увлажнении хромового опойка до влажности 40% (на сухое вещество кожи) скорость релаксации увеличивается, а при дальнейшем увлажнении (свыше 50—60% влаги) уменьшается.

Уменьшение напряжения в коже представляет определенный интерес, так как оно способствует повышению запаса ее прочности, что должно находиться в прямой связи с ее эксплуатационными свойствами. Прочность кожи будет увеличиваться во всех случаях, когда под влиянием тех или иных воздействий в процессе изготовления или эксплуатации изделия произойдет ориентация структурных элементов, если деформирующее усилие не будет превышать предела, за которым начнется соскальзывание или разрушение структурных элементов.

ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Пределом прочности при растяжении называется нагрузка при разрыве кожи, приходящаяся на единицу площади поперечного сечения образца.

Этот показатель, так же как и удлинение, определяют на маятниковых динамометрах и рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{F},$$

где σ — предел прочности при растяжении в кг/мм^2 ;
 P — нагрузка при разрыве образца в кг ;
 F — площадь поперечного сечения образца в мм^2 .

Величину P устанавливают по шкале динамометра; площадь поперечного сечения F рассчитывают умножением ширины образца на его толщину в участке, на котором произошел разрыв кожи.

Величина предела прочности при растяжении кож разных видов может значительно колебаться, но в основном для кож хромового и хром-растительного дубления она составляет 1,5—3,5 кг/мм^2 .

Прочность кожи при растяжении зависит от прочности пучков волокон и вида деформации пучков.

Зависимость прочности кожи от прочности структурных элементов очевидна и не требует каких-либо пояснений; влияние вида деформации структурных элементов кожи на ее прочность заключается в следующем. Если в процессе растяжения кожи пучок волокон будет подвергаться только растяжению (см. рис. 48), то напряжение в пучке будет равно отношению величины растягивающего усилия к площади поперечного сечения пучка. Если под воздействием внешнего усилия пучок волокон не только растягивается, но и изгибается (см. рис. 49), то суммарное напряжение в нем будет больше и пучок скорее разрушится, чем если бы он подвергался одному растяжению [1; 5].

Таким образом, чем большее количество пучков в образце кожи подвержено действию изгибающих усилий, тем менее прочной на разрыв при прочих равных условиях окажется кожа. Отсюда становится понятным большое влияние на величину предела прочности способности структурных элементов кожи к ориентации; чем в большей степени структурные элементы ориентируются в процессе растяжения, тем меньше их изгиб и меньше напряжение в них; они становятся более жесткими, что увеличивает прочность кожи. Влияние способности структурных элементов кожи к ориентации на величину предела прочности кожи при растяжении впервые было отмечено профессором Н. В. Черновым.

В зависимости от того, какой вид деформации пучков преобладает — растяжение или изгиб, характер разрушения их будет различным.

Если при растяжении кожи пучки волокон подвержены значительному действию изгибающих усилий, то при малой способности пучков к упругой деформации разрушение их произойдет в основном вследствие излома; в этом случае поверхность разрыва образца кожи будет иметь незначительную бахрому (рис. 57, б). Если на пучки волокон будут действовать в основном растягивающие усилия, то при разрушении кожи пучки будут выдергиваться, расплзаться в направлении приложенного усилия и на по-

верхности разрыва кожи образуется значительная бахрома (рис. 57, а).

Различный характер разрушения пучков волокон при разрыве кож жестких и мягких видов наблюдал под микроскопом Н. А. Михайлов. После предельного разгибания и растяжения пучков волокон хромового опойка, которые ориентируются сравнительно легко, разрушение кожи проявлялось в разрыве и расползании пучков, разрушение подошвенного чепрака, пучки волокон которого ориентируются слабо, проявлялось в изломе пучков; при этом сначала разрывались наружные волокна пучка, испытывающие максимальные напряжения, затем внутренние, т. е. разрушение пучков происходило по частям. Влияние ориентации на прочность кожи показано в табл. 22 [1]. Опыт проводился на образцах, вырезанных в виде ремешков, в симметрично расположенных местах правой и левой половинок опойка растительного дубления. Из двух сравнимых групп образцов, ремешки одной группы высушивались в растянутом виде, набитыми на деревянный щит, ремешки другой группы — нерастянутыми, наклеенными на стекло. Высушенные ремешки выдерживали до состояния равновесной влажности над насыщенным раствором хром-пика и испытывали на динамометре.

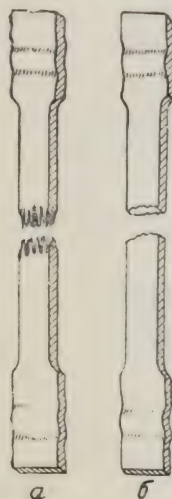


Рис. 57. Вид поверхности разрыва кожи

Таблица 22

Характеристика образцов	Крепость при растяжении (в кг на ремешок) ремешка		
	высушенного без растяжения А	высушенной в растянутом виде Б	$\frac{Б}{А}$
Из воротка	28,0	60,0	2,15
Из чепраковой части, плотный . . .	41,5	63,5	1,65
Из огузочной части, наиболее плот- ный	57,3	78,5	1,37
Из огузочной части, менее плот- ный, чем предыдущий образец . .	42,4	63,2	1,49

Результаты опыта, приведенные в табл. 22, подтверждают положение о влиянии степени ориентированности пучков волокон на крепость ремешков при разрыве: все ремешки, высушенные в растянутом виде, оказались крепче ремешков, высушенных нерастянутыми.

В тех же опытах было
наблюдено, что прочность
наибольшая (в 2,15 раз)
структуры этого участка
пучки здесь имеют более
определенный величинный
кожи надо с одинаковой
ных элементов кожи про
Величина предела проч
а также с присутствием в
жающих способностей

Как уже указывалось
ленно структуры кожи.
структурными элементами.
трения между ними. Таки
способность структурных элем
нию кожи; это подтвержд
эффект дает увлажнение
ственны склеенность и пл

Например, при увлаж
чепрака до влажности 50%
шорно-седельной кожи —

Предел прочности ко
до содержания в них вла
хромового дубления — пр
нарастания этого пок
ниже [7].

Необходимо отмети
жению предела прочно
обладают большой спо
степени ориентированн
между ними и увелич
мер, в опытах по растя
менты которого сильно
зился на 10% при уве
Жирующие веществ
такое же влияние на

По данным Н. В
ных ее участков, рас
снижать предел проч
Судить о прочнос
ности кожи можно л
вещества, поэтому л
в числовую величин
методом, вносить со

В тех же опытах было выявлено влияние на повышение крепости ремешков, способности пучков волокон к ориентации: повышение крепости ремешков, вырезанных в воротковой части, было наибольшим (в 2,15 раза), так как вследствие более рыхлой структуры этого участка кожи по сравнению с чепраковой частью пучки здесь имеют большую способность к ориентации. При определении величины предела прочности растягивать образцы кожи надо с одинаковой скоростью, так как ориентация структурных элементов кожи проходит во времени.

Величина предела прочности связана с влажностью кожи, а также с присутствием в ней веществ, увеличивающих или снижающих способность пучков волокон к ориентации.

Как уже указывалось выше, увлажнение способствует разделению структуры кожи. Вода, заполняя пространства между структурными элементами, понижает силы притяжения и силы трения между ними. Таким образом, увлажнение повышает способность структурных элементов к ориентации, содействуя упрочению кожи; это подтверждается на практике, причем наибольший эффект дает увлажнение жестких видов кож, которым свойственны склеенность и плотность укладки структурных элементов.

Например, при увлажнении воздушносухого подошвенного чепрака до влажности 50% прочность его повысилась в 1,55 раза, шорно-седельной кожи — в 1,20, юфти — в 1,05 [1].

Предел прочности кож растительного дубления увеличивается до содержания в них влаги около 170% (на сухое вещество), кож хромового дубления — примерно до 150%; при этом интенсивность нарастания этого показателя у хромовой кожи значительно ниже [7].

Необходимо отметить, что увлажнение может привести к снижению предела прочности кожи, структурные элементы которой обладают большой способностью к ориентации или в достаточной степени ориентированы вследствие уменьшения сил притяжения между ними и увеличения взаимного соскальзывания. Так, например, в опытах по растяжению сыромятного ремня, структурные элементы которого сильно ориентированы, предел прочности кожи снизился на 10% при увеличении влажности ее с 18 до 25% [1].

Жирующие вещества, присутствующие в коже, оказывают такое же влияние на ее прочность, как и увлажнение.

По данным Н. В. Чернова, наполнение кожи, особенно плотных ее участков, растительными дубильными веществами может снижать предел прочности на 30%.

Судить о прочности пучков волокон по величине предела прочности кожи можно лишь с учетом содержания в ней гольевого вещества, поэтому профессором Г. Г. Поварниным предложено в числовую величину предела прочности, определяемого обычным методом, вносить соответствующую поправку, устанавливая приве-

Таблица 2

(в кг на ремешок)

Вид	$\frac{B}{A}$
сырой	2,15
м виде	1,65
	1,37
	1,49

дтверждают
ков волокон
высушенных
высушенных

денную величину этого показателя. Эта поправка основана на допущении, что площадь поперечного сечения собственно пучков волокон, приходящихся на единицу поперечного сечения образца, пропорциональна содержанию в коже гольевого вещества.

Если принять содержание гольевого вещества в коже равным Γ %, ее кажущийся удельный вес — d_k , удельный вес гольевого вещества, выведенный на основании ряда исследований, 1,43, то объем гольевого вещества V_r в единице объема кожи ($V=1$) будет равен:

$$V_r = \frac{d_k \Gamma}{100 \cdot 1,43}.$$

Площадь поперечного сечения пучков волокон F_r , приходящаяся на единицу поперечного сечения образца ($F=1$), пропорциональна объему гольевого вещества в коже; следовательно,

$$\frac{V_r}{V} = \frac{F_r}{F}$$

откуда

$$F_r = V_r \frac{F}{V}.$$

Поскольку F и V равны единице, то

$$F_r = V_r,$$

или

$$F_r = \frac{d_k \Gamma}{100 \cdot 1,43}.$$

Приведенная величина предела прочности σ_r будет:

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{F_r} = \frac{\sigma \cdot 100 \cdot 1,43}{d_k \Gamma} = \frac{143 \cdot \sigma}{\Gamma d_k}.$$

При сопоставлении величин σ_r различных кож можно было бы судить о сравнительной прочности пучков волокон при условии, если они расположены в коже параллельно приложенной силе и подвергаются только растяжению. В действительности пучки изогнуты и располагаются под разными углами к прилагаемой силе; поэтому они растягиваются и одновременно подвергаются действию изгибающих сил, и предел прочности зависит не только от прочности пучков волокон, но и от характера переплетения их; следовательно, сопоставление величин σ_r определяет прочность не отдельных пучков, а волокнистой структуры в целом.

ПРОЧНОСТЬ ПРИ НАДРЫВЕ

Если разрывать образец кожи, имеющий надрыв или надрез, то нагрузка в момент разрыва образца P_n будет меньше нагруз-

ки P , равной произведению предела прочности кожи σ на площадь ненадорванной части поперечного сечения образца F :

$$P_n < P = \sigma F.$$

Разность $P - P_n$ в зависимости от упруго-пластических свойств кожи может иметь различную величину: чем меньше пластичность кожи, тем больше эта величина.

При этом в отдельных случаях кожи, не отличающиеся значительно величинами предела прочности, могут разрываться при весьма неодинаковых нагрузках, особенно, если упругость этих кож различна.

Для этого испытания берут образец кожи размером 20×30 мм; посередине его большей стороны делают надрез длиной 10 мм; на определенном расстоянии от надреза по обе стороны прокалывают по отверстию и продевают в них проволоки. Концы проволок закрепляют в зажимах динамометра и растягивают образец со скоростью, применяемой для определения предела прочности кожи.

Прочность кожи уменьшается также и в участках, прилегающих к проколам (например, в шорно-седельных изделиях и обуви), и тем больше, чем менее пластична кожа.

СОПРОТИВЛЕНИЕ СЖАТИЮ

При сжатии наблюдается уменьшение толщины и небольшое увеличение площади кожи, что приводит к определенному уплотнению ее.

Сжатию кожа подвергается при изготовлении из нее изделий (формование деталей низа обуви, приклеивание подошвы к обуви под давлением и т. д.) и эксплуатации их.

Определения общей, упругой и остаточной деформаций при сжатии кожи аналогичны соответствующим определениям деформаций при растяжении ее.

Числовые величины показателей упругих и пластических свойств при сжатии являются такой же важной характеристикой качества кожи, предназначенной для деталей, подвергающихся сжатию в процессе изготовления и эксплуатации изделий, как и величины показателей удлинения кож для верха обуви и одежды. Следует отметить, что в основном при растяжении кожи имеют значение величины упругой и остаточной деформации; при сжатии величина деформации имеет меньшее значение.

Если кожа в процессе изготовления или эксплуатации изделий подвергается растяжению, важно знать тягучесть, а также остаточную и упругую деформацию при данной удельной нагрузке; при сжатии кожи в процессе изготовления и при эксплуатации изделий необходимо знать, в какой степени она способна сохранять приданную ей форму или восстанавливать первоначальные размеры после приложения нагрузки.

Упругая деформация кожи при сжатии обусловливается изгибанием и сжатием ее структурных элементов, остаточная — взаимным перемещением.

Для испытания кожи на сжатие образцы определенного размера закладывают между двумя сжимающими плоскостями специального прибора и подвергают действию возрастающего определенной скоростью груза. Прибор снабжен приспособлением для вычерчивания диаграммы сжатия и шкалой для отсчета величин груза.

Толщину образцов до и после сжатия измеряют посредством микрометра с точностью до 0,01 мм, а в процессе сжатия — с помощью индикатора, укрепленного между сжимающими плоскостями прибора (точность замера 0,01 мм).

Сравнивать деформации разных кож надо при определенной удельной нагрузке в зависимости от вида кожи.

При изменении влажности кожи и под влиянием уплотнения ее структуры деформации кожи при сжатии, в частности упругая и остаточная, а также упругость и пластичность, могут изменяться.

В зависимости от вида дубления кож их упругие и пластические свойства при изменении влажности изменяются по-разному. Так, при увлажнении кож растительного и хром-растительного дубления повышается остаточная деформация, несколько понижается упругость, а следовательно, увеличивается пластичность. При увлажнении кож хромового дубления остаточная деформация уменьшается, а упругая увеличивается; упругость же резко повышается, и соответственно понижается пластичность. Общая деформация при сжатии увлажненной кожи, независимо от вида дубления, всегда увеличивается.

Если подвергать кожу повторным сжатиям с определенным усилием, то она становится более жесткой, уменьшается ее деформация и в частности упругая деформация; уменьшается также интенсивность нарастания остаточной деформации. Таким образом, при повторном сжатии кожи происходит то же, что и при повторном растяжении, т. е. повторные сжатия приводят кожу к такому состоянию, что у нее при данной нагрузке начинает обнаруживаться только упругая деформация.

Прокатка кожи на катке также приводит к уменьшению ее деформации при сжатии. Например, после прокатки подошвенного чепрака (давление 15 т и влажность 20%) наблюдалось уменьшение общей деформации кожи с 31,7 до 17,4%, остаточной — с 16,3 до 4,9% и упругой с 15,2 до 12,3%; упругость кожи при этом возросла с 48 до 71% (чепрак прокатывался дважды: с лицевой и бахтармянной стороны).

Понижение способности кожи к образованию остаточной деформации после уплотнения (повторные сжатия, прокатка) объясняется тем, что под влиянием сжимающих усилий, в процессе

уплотнения, структурные элементы кожи сжимаются, а этому дальнейшее сжатие кожи будет препятствовать. Уменьшение упругости и остаточной деформации после сжатия происходит вследствие уменьшения упругости и остаточной деформации. Уменьшение упругости и остаточной деформации происходит вследствие уменьшения упругости и остаточной деформации. Уменьшение упругости и остаточной деформации происходит вследствие уменьшения упругости и остаточной деформации.

Одним из свойств, характеризующих кожу, является ее сопротивление разрыву. Показатель сопротивления разрыву выражается в виде силы, необходимой для разрыва кожи. Этот показатель обычно выражается в виде силы, необходимой для разрыва кожи. Этот показатель обычно выражается в виде силы, необходимой для разрыва кожи.

Разрушение подошвенного чепрака в процессе сжатия происходит при нагрузке 20 кг/м², что примерно соответствует его первоначальной прочности. Н. Д. Закаева [23] сообщает, что сопротивление разрыву кожи увеличивается с увеличением влажности.

Увлажнение приводит к понижению сопротивления разрыву. При уплотнении кожи (прокатка подошвенного чепрака), помимо уменьшения ее общей деформации, происходит и уменьшение ее прочности. При этом прочность кожи уменьшается на 4—6% [23]. С увеличением влажности происходит увеличение упругости и остаточной деформации.

уплотнения, структурные элементы кожи взаимно смещаются; поэтому дальнейшее смещение их по отношению друг к другу при сжатии кожи будет происходить в меньшей мере, а следовательно, уменьшится и остаточная деформация.

Уменьшение упругой деформации кожи под влиянием сжимающих усилий после предварительного уплотнения может быть объяснено аналогично уменьшению упругого удлинения. При сжатии кожи пучки волокон, имеющие изогнутую форму и обладающие определенной упругостью, делаются более плоскими и сжимаются под влиянием приложенных усилий. Это изменение пучков тем больше, чем больше изогнутость их и чем менее плотно они уложены. Под влиянием повторно сжимающих усилий, по мере необратимого перемещения волокон в пучках, вызывающего остаточную деформацию и необратимое изменение размеров и формы пучков, изогнутость их уменьшается; одновременно происходит уплотнение пучков. Поскольку упругая деформация кожи обуславливается изогнутостью и разделением ее структурных элементов, уменьшение изогнутости и уплотнение пучков приводят к уменьшению упругой деформации.

Одним из свойств, характеризующих качество кожи, является сопротивление ее разрушающим усилиям в процессе сжатия. Этот показатель выражается нагрузкой (на единицу площади образца), при которой выявляются признаки разрушения кожи; о начале этого разрушения обычно судят по характерному перегибу кривой сжатия, который свидетельствует о прекращении нарастания нагрузки в некоторый момент процесса сжатия, а иногда о падении ее.

Разрушение подошвенной кожи хром-растительного дубления в процессе сжатия происходит при удельной нагрузке свыше 20 кг/мм^2 , что примерно в 10 раз превышает предел прочности при растяжении. Общая деформация кожи при этом достигает 55—75% ее первоначальной величины [21].

Н. Д. Закатова [22] в своих работах установила, что чем больше сопротивление кожи разрушающим усилиям при сжатии, тем она более устойчива к истиранию (на приборе Позняка в условиях влажности).

Увлажнение понижает сопротивление кожи разрушающим усилиям при сжатии.

При уплотнении кожи в процессе некоторых отделочных операций (прокатка подошвенных кож, лощение и прессование мягких хромовых кож), помимо разобранных выше изменений ее упругих и пластических свойств, наблюдается увеличение кажущегося удельного веса. При прокатке увеличивается площадь кожи в среднем на 4—6% [23]. Сжатие кожи приводит к увеличению ее предела прочности при разрыве, прочности держания шпильки и винта, а также к некоторому увеличению сопротивления истиранию [22]. Увеличение удельного веса наблюдается, если нагрузка при сжатии

кожи не превышает 80% разрушающей, предела прочности — 75% и сопротивления истиранию — 15%. Увеличение нагрузки при сжатии свыше указанных величин приводит к снижению этих показателей [21].

Следует отметить, что при увлажнении и последующем высушивании кожи, а также при длительном хранении уплотнение кож, полученное в процессе сжатия, может быть резко уменьшено. Следовательно, изменение свойств кожи при уплотнении в известной мере является обратимым.

Имеются данные [23], согласно которым даже после трехкратного размачивания и последующего высушивания прокатанной кожи эффект прокатки частично сохраняется.

В процессе прокатки жестких и прессования мягких хромовых кож выравнивается и приобретает блеск поверхность кожи, что улучшает ее внешний вид и облегчает выкраивание из нее деталей. Учитывая это, следует признать, что уплотнение кож в отделочных операциях является положительным фактором, если удельная нагрузка не будет превышать величин, за которыми может произойти повреждение кожи.

ТВЕРДОСТЬ

Способность кожи деформироваться в процессе сжатия может быть определена испытанием ее на твердость, которое обычно проводят по методу вдавливания шарика. Сущность метода состоит в следующем. Шарик диаметром 10 мм под действием медленно нарастающей нагрузки вдавливают в образец кожи, уложенной лицом вверх. Когда величина нагрузки станет равной 150 кг, образец освобождают и измеряют диаметр окружности отпечатка шарика на поверхности образца. Замер производят через лупу с точностью до 0,1 мм. По диаметру окружности отпечатка вычисляют глубину вдавливания, пользуясь следующей формулой:

$$h = R \pm \sqrt{R^2 - a^2},$$

где h — глубина вдавливания в мм;

R — радиус шарика в мм;

a — радиус окружности отпечатка в мм.

Площадь сферической поверхности отпечатка равна πdh ; отсюда твердость кожи T определится по формуле (в кг/мм²):

$$T = \frac{P}{\pi dh},$$

где P — нагрузка в кг;

d — диаметр шарика в мм.

При нагрузке, равной 150 кг, и диаметре шарика, равном 10 мм, твердость кожи будет:

$$T = \frac{150}{3,14 \cdot 10 [5 \pm \sqrt{25 - a^2}]}.$$

Твердость подошвенных кож составляет примерно 6 кг/мм^2 , шорно-седельных — около $2,8 \text{ кг/мм}^2$.

Твердость кожи тесно связана с сопротивлением ее сжатию, а следовательно, в определенной степени должна обуславливать способность кожи удерживать шпильки при креплении низа обуви, а также защищать ногу от болезненных воздействий неровностей почвы.

Прочность держания шпильки, помимо косвенной характеристики по твердости, может быть определена непосредственно.

Для испытания кожи для низа обуви на прочность держания шпильки образец прокалывают пятью шпильками, которые затем последовательно вырывают на динамометре. Образцы испытывают в воздушносухом и влажном состоянии. Результат испытания выражается в килограммах на 1 мм толщины кожи. Величина показателя прочности держания шпильки колеблется в пределах $2\text{--}5 \text{ кг/мм}$. Нагрузка P для вырывания шпильки не является линейной функцией ее толщины t . М. Г. Любич [24] приводит следующую формулу зависимости между величинами P и t :

$$P = Qt^n,$$

где Q — нагрузка для вырывания шпильки при толщине кожи, равной 1 мм ;

t — толщина кожи в мм .

Величина показателя степени n для подошвенной кожи равна примерно $1,5$.

СОПРОТИВЛЕНИЕ ИЗГИБУ

При изготовлении и эксплуатации изделия кожа подвергается изгибанию. Сопротивление кожи изгибу, равно как проявляемые при этом упругие и пластические свойства являются важными показателями ее качества.

Если образец кожи изгибать, например, лицевой стороной наружу, то эта сторона будет растягиваться, а бахтармная — сжиматься. Как в области растяжения, так и в области сжатия при изгибе должны произойти те же изменения микроструктуры кожи, которые были положены в основу объяснения ее деформаций при растяжении и сжатии. Однако необходимо отметить, что при изгибе кожи сжатие пучков волокон происходит не в вертикальной, а в горизонтальной плоскости.

Сопротивление кожи изгибанию, ее упругая и остаточная деформации изменяются под влиянием увлажнения и различных механических воздействий, связанных с уплотнением или разрыхлением структуры кожи. В этом случае происходят те же явления, которые наблюдались в процессах растяжения и сжатия кожи.

СОПРОТИВЛЕНИЕ ИСТИРАНИЮ

Истираемость является одним из главных показателей, характеризующих износоустойчивость подошвенной кожи при носке обуви. При ходьбе и беге, помимо изгиба и сжатия кожи низа обуви, происходит трение между кожей и опорной поверхностью; это приводит к истираемости (износу) кожи. В этом случае возникают два вида трения: трение скольжения и трение качения; преобладание одного из них зависит от индивидуальных особенностей носчика обуви (походка, возраст), от темпа ходьбы и характера грунта.

Поскольку износоустойчивость отражает длительность эксплуатации, внимание исследователей с давних пор было направлено на получение лабораторного показателя, который характеризовал бы износоустойчивость кожи. Было сконструировано много специальных машин, но они не давали возможности в достаточной степени воспроизвести в лабораторных условиях износ кожи. Трудность при разработке методик истирания и конструкций машин заключалась главным образом в подборе материала, обладающего постоянством разрушающей (истирающей) способности. Кроме того, причиной отсутствия необходимой корреляции между показателем лабораторного испытания и износом в процессе эксплуатации являлось то, что работа этих машин была построена, в основном, по принципу истирания поверхности кожи абразивом и не воспроизводила деформаций кожи, наблюдающихся при носке обуви.

В процессе эксплуатации обуви подошва, кроме истирания, подвергается изгибу и сжатию. Сопротивление этим деформациям кож, обладающих одинаковой истираемостью, может быть неодинаково, а следовательно различна будет и длительность эксплуатации этих кож до момента полного износа обуви.

Это положение наглядно иллюстрируется результатами испытания кож хромового и хром-растительного дубления. Кож хромового дубления обычно оказываются менее устойчивыми к истиранию, чем кожи хром-растительного дубления, что находится в противоречии с данными эксплуатационного износа [22].

Первая отечественная машина для определения сопротивления кожи истиранию была сконструирована в 1924 г. испытательной станцией Всесоюзного кожевенного синдиката; разрушающим материалом был выбран кварцевый песок. Впоследствии были сконструированы другие машины, в которых использовались различные абразивные материалы.

В результате многолетней исследовательской работы, проводимой научными сотрудниками ЦНИКП (А. И. Позняк, А. Д. Кукаркин, Н. Д. Закатова) удалось сконструировать машину, условия испытания на которой приближаются к условиям носки.

Исследованиями К. М. Платунова [25] установлено, что при

ходьбе и беге в подошве возникают повторяющиеся деформации сжатия и изгиба. Одновременно происходит трение качения и трение скольжения, причем основная роль в износе подошвы принадлежит трению качения. Средняя скорость качения составляет в первой половине опорного периода 27 см/сек, во второй — 72 см/сек; минимальное значение радиусов кривизны — 5—8 см, среднее удельное давление на опорную поверхность — 4—7 кг/см².

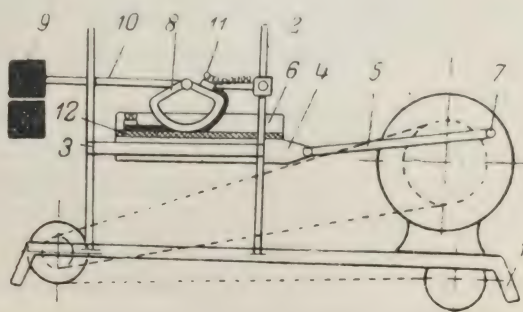


Рис. 58. Схема прибора Позняка

Учитывая данные этой работы и необходимость увязки условий истирания с условиями износа кожаной подошвы в обуви, А. И. Позняк сконструировал прибор (рис. 58), на котором истирание кожи производится свободными зернами кварцевого песка при трении качения. Истираемость на приборе Позняка иногда называют лабораторным износом. Устройство прибора состоит в следующем [22].

Станина 1 имеет четыре вертикальные стойки 2. На середине высоты стоек укреплены с двух сторон направляющие горизонтальные бруски 3. По брускам под действием кривошипного механизма 7 движется возвратно-поступательно площадка 4, связанная с шатуном 5; на площадке укреплена коробка 6 с истирающим материалом. К этой коробке посредством грузов 9, укрепленных на рычагах 10, прижимаются три сектора 8. Один конец испытуемых образцов зажимом 11 закрепляют на секторах, другой зажимом 12 — на коробке 6. Площадка прибора может делать 120 и 240 ходов в минуту. При ходе ее влево сектор под действием образца кожи совершает движение качения, при ходе площадки вправо он пружиной приводится в прежнее положение. Давление на сектор можно доводить до 30 кг. Ширина образца кожи — 2 см, радиус кривизны сектора — 6 см. Износ кожи на приборе производится в сухих и влажных условиях; в последнем случае к 200 г кварцевого песка добавляют 60 см³ воды.

Об устойчивости кожи к износу на приборе Позняка судят по потере ее толщины за определенный промежуток времени; показатель измеряется в час/мм. Испытание продолжают до полной протертости кожи.

Поверхность кожи после износа в эксп.

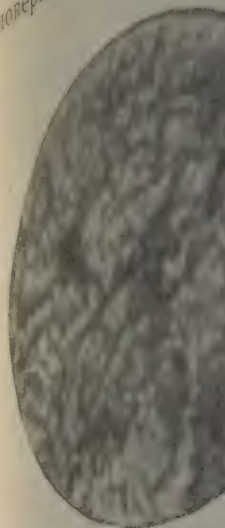


Рис. 59. Поверхность кожи после износа в эксп.

верхность ношенной п...
дня (на рисунке тем...
частиц грунта. Такая...
наблюдается после из...
боре Позняка. Обра...
шиеся на приборе...
шкуркой, покрыты п...
результате резания к...
шкурки (рис. 61). На...
износом кожи в эксп...
приборе Позняка по...
на связь между пока...
его вида износа в...
мере влияют услов...
на приборе: велич...
скорость приложен...
размер зерна песка...
жи и другие фактор...
Если образец...
с торца, то показ...
вления истираемост...
табл. 23, будет ин...
в рыхлых участках...
тея, равно как и н...
влияние вид дубл...

Поверхность кожи после износа на приборе Позняка напоминает поверхность кожи после износа в эксплуатации (рис. 59 и 60). По-

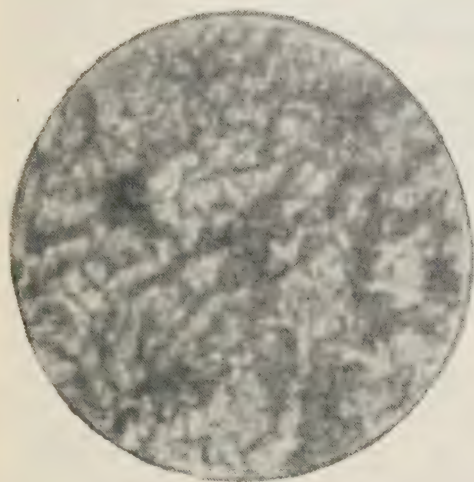


Рис. 59. Поверхность подошвы после износа в эксплуатации

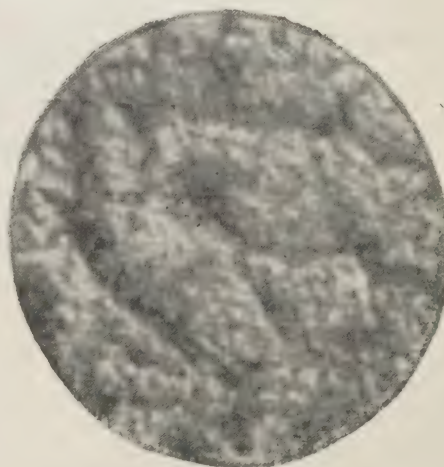


Рис. 60. Поверхность кожи после износа на приборе Позняка

верхность ношенной подошвы испещрена большим количеством впадин (на рисунке темные пятна), образовавшихся при вдавливании частиц грунта. Такая же картина наблюдается после износа на приборе Позняка. Образцы, истиравшиеся на приборе с корундовой шкуркой, покрыты полосами, в результате резания кожи зернами шкурки (рис. 61). Наблюдения за износом кожи в эксплуатации и на приборе Позняка показывают, что на связь между показателями общего вида износа в значительной мере влияют условия испытания на приборе: величина давления, скорость приложения нагрузки, размер зерна песка, влажность кожи и другие факторы [22].

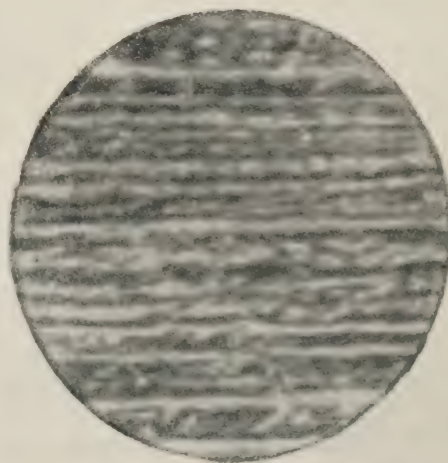


Рис. 61. Поверхность кожи после истирания на стандартном приборе с корундовой шкуркой

Если образец кожи истирать с торца, то показатель сопротивления истираемости, как видно из табл. 23, будет иной, чем при истирании образца плашмя, особенно в рыхлых участках кожи. Одновременно на величину этого показателя, равно как и на износ кожи в условиях эксплуатации, оказывает влияние вид дубления.

графика видно, что наибольшая величина сопротивления истираемости свойственна внутренним слоям кожи (сетчатый слой); поэтому, чтобы судить об истираемости кожи, рекомендуется истирать ее не менее чем на 70 % толщины. Такая же закономерность скорости износа кожи по толщине наблюдается и при эксплуатации изделий из нее.

Значительное влияние на износ кожи оказывает вид дубления: кожи хромового дубления обладают большей способностью сопротивляться износу по сравнению с кожей хром-растительного и растительного дубления.

При истирании кож на приборах, работающих по принципу скольжения, кожи хромового дубления истираются быстрее, чем кожи растительного дубления, что противоречит износу при эксплуатации. При истирании на приборе Позняка во влажных условиях, как и при эксплуатации обуви, кожи хромового дубления оказываются более устойчивыми по сравнению с кожей растительного дубления [22].

Влияние влажности на сопротивляемость кожи истиранию весьма значительно. Во влажных условиях этот показатель у всех кож, независимо от вида дубления, резко понижается, что согласуется с данными износа подошвы в обуви.

Результаты испытаний на приборе Позняка выявили связь между показателями, получаемыми при этом с показателями износа кожи в эксплуатационных условиях, но ввиду длительности испытания на этом приборе его целесообразно применять только для исследовательских работ. Для лабораторного контроля кож, выпускаемых заводами с целью сравнения их истираемости, лучше пользоваться стандартным прибором для истирания резины (скорундовой шкуркой). Истираемость кожи на этом приборе выражается в потере ее объема на единицу затраченной работы (в $\text{см}^3/\text{л.с. час}$).

УСТОЙЧИВОСТЬ К ВОДЕ

Устойчивость к воде является весьма важной характеристикой качества кожи. Образец кожи, погруженный в воду, увеличивается в весе; привес, выраженный в процентах от веса сухого образца, характеризует влагоемкость кожи. Иногда в технической литературе можно встретить термин намокаемость, которым выражается привес, рассчитанный на вес образца при влажности 18 % (условная влажность).

Для определения влагоемкости сначала определяют содержание влаги в коже; затем образец взвешивают и погружают в воду при температуре 20°. Через 2 часа образец вынимают из воды, обсушивают его поверхность фильтровальной бумагой (без отжима), взвешивают вторично и погружают в ту же воду еще на 22 часа. После этого, вынув образец из воды, обсушивают его фильтровальной бумагой и вновь взвешивают.

Вес сухого образца A_0 находят по формуле:

$$A_0 = \frac{A(100 - W)}{100},$$

где A — вес образца воздушносухой кожи в г;
 W — влажность кожи в %.

Влагоемкость 2-часовую W_2 и 24-часовую W_{24} вычисляют по формулам:

$$W_2 = \frac{A_2 - A_0}{A_0} 100;$$

$$W_{24} = \frac{A_{24} - A_0}{A_0} 100,$$

где A_2 — вес образца после 2 час. намокания в воде;
 A_{24} — то же после 24 час. намокания в воде.

На величину влагоемкости влияет уплотнение кожи, например прокатка подошвенных кож; чем больше уплотнена кожа в процессе прокатки, тем ниже величина ее влагоемкости.

В воде из кожи вымываются водорастворимые вещества, особенно, если это кожа растительного дубления, в которой может присутствовать значительное количество несвязанных танинов. Поэтому влагоемкость равна не количеству воды, поглощенной кожей, а разности между количеством поглощенной воды и вымытых веществ. Для определения количества поглощенной воды необходимо установить количество вымытых веществ.

В этом случае вначале определяют влажность кожи, затем образец выдерживают до постоянного веса при температуре 20° и относительной влажности воздуха, равной 75% (обозначим этот вес через A_1). После этого образец помещают в воду на 24 часа, затем вынимают из воды, обсушивают фильтровальной бумагой и снова взвешивают (обозначим полученный вес через A_2). После этого образец кожи высушивают и вновь выдерживают до постоянного веса в указанных выше условиях (полученный вес A_3).

Вес образца после намокания в течение 24 час. будет:

$$A_2 = A_1 + x - B,$$

где x — вес воды, поглощенной образцом кожи;

B — вес веществ, перешедших из образца в воду.

Постоянный вес образца после высушивания и последующего выдерживания будет:

$$A_3 = A_1 - B.$$

Следовательно,

$$x = A_2 - A_1 + B; \quad B = A_1 - A_3;$$

$$x = A_2 - A_1 + A_1 - A_3 = A_2 - A_3.$$

Влагоемкость с поправкой на вымываемость кожи будет равна:

$$W_{24} = \frac{A_2 - A_3}{A_0} 100,$$

где A_0 — вес сухого образца исходной кожи.

Влагоемкость в зависимости от влажности кожи.

24-часовая влагоемкость в пределах 46—82%

Способность кожи к ней

соприкосновения с ней

этот показатель измеряют

проникновения воды через

Водопроницаемость

ее поверхности смачиват

ности кожи, тем быстр

ности кожи и отдельных

тера отделки кожи и ж

Водопроницаемость

станции ВКС.

Количество воды в

через площадь образ

жидкости высотой в 1

кожи.

Испытание водопр

Н. С. Федорова. Обра

мачивания в воде в т

Водопроницаемос

ского участка кожи и

шая водопроницаемо

наименьшая — чепра

Водопроницаемо

равна примерно 0

юфти — 0,01, обувн

(мостовья) — 0,79.

Воздухопрони

щего через кожу

ном разрежении.

мостью и теплопр

воздухопроницаем

ства кожи.

Для определ

Н. С. Федорова,

вается при неко

нием воды из п

с пустотелой ка

мым образцом.

Влагоемкость в значительной степени определяется пористостью кожи.

24-часовая влагоемкость кожи растительного дубления колеблется в пределах 46—82%, хромового дубления — до 107%.

Способность кожи пропускать воду в условиях одностороннего соприкосновения с ней называется водопромокаемостью; этот показатель измеряется временем, необходимым для сквозного проникновения воды через воздушносухую кожу.

Водопромокаемость кожи зависит в основном от способности ее поверхности смачиваться водой: чем более гидрофильна поверхность кожи, тем быстрее она промокает. Смачиваемость поверхности кожи и отдельных волокон зависит от вида дубления, характера отделки кожи и жирования.

Водопромокаемость определяют на приборе испытательной станции ВКС.

Количество воды в миллилитрах, проходящей в течение 1 часа через площадь образца, равную 1 см^2 , при давлении столба жидкости высотой в 1 м, характеризует водопроницаемость кожи.

Испытание водопроницаемости кожи производят на приборе Н. С. Федорова. Образец испытывают после предварительного размачивания в воде в течение 24 час.

Водопроницаемость зависит от вида дубления, топографического участка кожи и наличия в ней жирующих веществ. Наибольшая водопроницаемость свойственна периферийным частям кожи, наименьшая — чепраковой.

Водопроницаемость подошвенной кожи растительного дубления равна примерно 0,12; стелечной кожи — $0,40 \div 0,45$; обувной юфти — 0,01, обувной юфти неотделанной и слабо жированной (мостовья) — 0,79.

ВОЗДУХОПРЕНИЦАЕМОСТЬ

Воздухопроницаемость характеризуется количеством проходящего через кожу воздуха при определенном, искусственно созданном разрежении. Это свойство кожи имеет связь с паропроницаемостью и теплопроводностью. Поэтому на практике показателем воздухопроницаемости обычно характеризуют гигиенические свойства кожи.

Для определения воздухопроницаемости пользуются прибором Н. С. Федорова, в котором воздух через образец кожи просасывается при некотором разрежении. Разрежение создается вытеканием воды из герметически закрытого цилиндра, сообщающегося с пустотелой камерой, отграниченной от внешней среды испытуемым образцом.

снижают ее воздухопроницаемость. Воздухопроницаемость подопшивенных кож растительного дубления колеблется в пределах 80÷120, обувной юфти 2000÷5000, хромового опойка 200÷300.

ПАРОПРОНИЦАЕМОСТЬ

Паропроницаемостью называют способность кожи пропускать водяные пары из среды с большей влажностью воздуха в среду с меньшей его влажностью.

Паропроницаемость выражают: 1) количеством влаги в миллиграммах, проходящей через 1 см² поверхности кожи в течение 24 час. при условии разной относительной влажности по обе стороны испытуемого образца; 2) отношением скорости проникновения водяных паров через кожу к скорости испарения со свободной поверхности жидкости.

Паропроницаемость кожи в первом выражении зависит от температуры и относительной влажности воздуха: с повышением температуры и разности относительной влажности воздуха двух сред она увеличивается.

При втором способе вычисления паропроницаемость не зависит от относительной влажности воздуха и температуры. Паропроницаемость кожи при таком исчислении колеблется от 7 до 70 %.

Паропроницаемость является очень важным показателем гигиенических свойств кожи. Именно этот показатель делает кожу более ценным материалом для изготовления обуви и одежды по сравнению с искусственной кожей подобного назначения, которая или вовсе не пропускает водяных паров или пропускает их в незначительном количестве.

УСТОЙЧИВОСТЬ К НАГРЕВУ

Следует различать действие тепла на кожу сухую и влажную.

При нагревании сухой кожи, особенно хромового дубления, она в достаточной степени устойчива; при влажности 7—8 % она может выдерживать нагревание в течение короткого времени при температуре около 170° [26]. Кожа растительного дубления при влажности, равной 3 %, выдерживает нагревание до 130° в течение 1 часа.

Нагревание влажной кожи, особенно, если влага не может быть удалена, отрицательно влияет на кожу. В этих условиях длительное нагревание вызывает в некоторых случаях полное разрушение кожи. В связи с этим испытание устойчивости кожи к нагреву обычно проводят при одновременном действии тепла и влаги.

Для количественной характеристики устойчивости кожи к действию тепла и влаги пользуются показателями температуры сваривания кожи (см. стр. 113) и гигротермической устойчивости.

Температура сваривания в значительной мере зависит от вида дубления кожи. Так, кожа жирового дубления (замша) имеет температуру сваривания 65° , растительного дубления — от 70 до 85° , хромового дубления — от 80 до 130° , формальдегидного дубления 90° .

На величину этого показателя влияет также степень разрыхления структуры кожи: всякое разрыхление понижает температуру сваривания.

Температура сваривания кожи зависит от ее кислотности. В этом случае на кожу оказывают влияние не только минеральные, но и органические кислоты, поглощаемые дубильными соками. Присутствие кислоты в коже резко снижает температуру сваривания.

Для определения температуры сваривания следует брать образцы, предварительно размоченные.

Гигротермическая устойчивость. При определении гигротермической устойчивости кожу подвергают действию водяных паров и тепла. Для испытания берут две сравнимые группы образцов. Образцы первой группы замачивают в воде в течение 18 час., затем, слегка обсушив их фильтровальной бумагой, разрывают на динамометре. Образцы второй группы закладывают на 1 час в воду, затем в эксикатор, на дне которого налита вода (образцы помещают над водой), и выдерживают в термостате при температуре 60° в течение 4 час. После этого образцы погружают на полчаса в воду комнатной температуры, затем разрывают на динамометре.

Гигротермическую устойчивость кожи $ГУ$ рассчитывают (в %):

$$ГУ = \frac{\sigma'}{\sigma} 100,$$

где σ' — предел прочности при растяжении образцов, подвергшихся нагреванию в эксикаторе;

σ — предел прочности при растяжении образцов, не подвергавшихся гигротермической обработке.

Величина показателей гигротермической устойчивости может колебаться от 5 до 95 %.

При испытании разница в состоянии образцов исходных и прошедших обработку выявляется достаточно резко. В настоящее время указанный метод принят в качестве официального для определения устойчивости кожи к действию тепла и влаги.

К недостаткам этого метода следует отнести то, что кожа предварительно намокает только в течение 1 часа, а результат испытания зависит от того, насколько она хорошо намокла.

Гигротермическая устойчивость кожи алюминиевого дубления, наполненной твердыми жирами, составляет около 95 %. Однако,

если извлечь из нее жир... Таким образом,... намокает, показате... является чрезмерно высок... если кожа сильно прока... кожи.

На величину показате... вид дубления; зависимо... ратуры сваривания. На... мическую устойчивость

уст

Одним из показате... ее свойств со време... происходит вследствие... кислорода воздуха, а... дующихся в коже или... разрушение кожи так... ствие в нем сернисто... мышленных центров)

Разрушение кожи... пониженном сопро... термическим воздей... увеличение усадки п... шенном содержании

При изучении в... ного магния и суль... нию кожи растител... обработанные серно... водной вытяжки, ра... ность, особенно пр... сульфированной во... введение сернокисл...

Таким образом... должна поступать н... зателе кислотности

Как уже было... нению имеет значе... химический связан... вследствие гидрол...

Определяющ... быть использован... кожи на хранени... торую не ввод...

если извлечь из нее жиры, величина этого показателя будет равна нулю. Таким образом, вследствие того, что импрегнированная кожа плохо намокает, показатель гигротермической устойчивости получается чрезмерно высоким. Этот показатель увеличивается также, если кожа сильно прокатана и вообще во всех случаях уплотнения кожи.

На величину показателя гигротермической устойчивости влияет вид дубления; зависимость в этом случае та же, что и для температуры сваривания. Наличие кислоты в коже снижает ее гигротермическую устойчивость.

УСТОЙЧИВОСТЬ К ХРАНЕНИЮ

Одним из показателей качества кожи является неизменяемость ее свойств со временем. Разрушение кожи при хранении может происходить вследствие окислительных процессов под влиянием кислорода воздуха, а также разлагающего действия кислот, находящихся в коже или образующихся в ней при хранении. Ускоряет разрушение кожи также повышенная влажность воздуха и присутствие в нем сернистого газа (возможно в воздухе крупных промышленных центров).

Разрушение кожи после длительного хранения обнаруживается в пониженном сопротивлении ее разрывающим усилиям и гигротермическим воздействиям (снижение температуры сваривания, увеличение усадки при действии горячей воды), а также в повышенном содержании в ней растворимого гольевого вещества.

При изучении влияния серной и щавелевой кислот, сернокислого магния и сульфированной ворвани на устойчивость к хранению кожи растительного дубления было обнаружено, что кожи, обработанные серной или щавелевой кислотой до величины рН водной вытяжки, равной 3, после двух лет хранения снизили прочность, особенно при обработке серной кислотой. Введение в кожу сульфированной ворвани увеличивало действие серной кислоты, введение сернокислого магния — замедляло разрушение кожи.

Таким образом, кожа с рН водной вытяжки меньшим трех не должна поступать на длительное хранение, так как при этом показателе кислотности разрушение кожи в процессе хранения будет происходить весьма интенсивно.

Как уже было отмечено выше, для устойчивости кожи к хранению имеет значение не только свободная кислота, но и кислота, химически связанная, которая под влиянием влажности воздуха вследствие гидролиза может частично переходить в свободную кислоту, разрушающую кожу.

Определение растворимого гольевого вещества также может быть использовано для решения вопроса о возможности закладки кожи на хранение и дальнейшего хранения ее. Если в коже, в которую не вводились посторонние азотсодержащие вещества

$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, клей и т. п.], количество растворимого гольевого вещества превышает 0,8%; это свидетельствует о разрушении ее основных белков. Такая кожа не может закладываться на хранение или храниться далее.

7. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ГОСТ НА КОЖУ

Государственные общесоюзные стандарты (ГОСТ) на различные виды кож являются документами, обуславливающими качество выпускаемой продукции. Стандарты разрабатываются Управлением по стандартизации при Совете Министров СССР.

Каждому ГОСТ присваивается шифр, состоящий из двух групп цифр, соединенных тире. Первая группа цифр означает порядковый номер ГОСТ, вторая — год утверждения или пересмотра и может быть изменена при очередном его пересмотре. Так например, ГОСТ 938—45 является стандартом на кожевенные фабрикаты (правила приемки и методы испытания), пересмотренным в 1945 г. и выпущенным взамен ГОСТ 938—41, утвержденного в 1941 г. Порядковый номер ГОСТ, присвоенный данному объекту стандартизации, не изменился, изменилось лишь число, обозначающее год утверждения стандарта.

Объект стандартизации определяется в заглавии ГОСТ. Например, ГОСТ 939—41 озаглавлен «Кожа хромовая для верха обуви».

Содержание ГОСТ складывается из частей: I. Определение, II. Классификация, III. Технические условия, IV. Сортировка, V. Правила приемки, VI. Маркировка, упаковка, транспортировка и хранение. Части IV, V и VI иногда выделяются в отдельные ГОСТ; в частности, раздел IV ГОСТ 939—41 выделен в специальный ГОСТ 338—41, озаглавленный «Сортировка кож хромовых для верха обуви»; раздел V входит в указанный выше ГОСТ 938—45; раздел VI выделен в ГОСТ 1023—41 под названием «Маркировка, упаковка, транспортировка и хранение кожевенных фабрикатов».

Содержание перечисленных частей ГОСТ, например 939—41, в основном сводится к следующему.

В «Определении» приведена общая характеристика фабриката и указан метод выделки, а именно: «кожей хромовой для верха обуви называется мягкий кожевенный фабрикат, выработанный из шкур животных и выдубленный хромовыми солями».

В части «Классификация» приводится развернутая характеристика кожи: подразделение кож по видам шкур, из которых они могут вырабатываться (опоек хромовый, шедро, шеврет и т. д.), по конфигурации (целые кожи, полукожи, полупереды), по способу отделки (кожи с естественным лицом, кожи с искусственным лицом и т. д.), по характеру отделки (гладкие или нарезные), по разме-

рам толщины и площади; по цвету кожи и применяемой при отделке аппретуре; подразделение по сортам.

В «Технических условиях» указываются требования к внешнему виду кожи и ее качеству, устанавливаемому органолептическим методом, а также нормы показателей физико-механических свойств и химического состава кожи.

ГОСТ 338—41 «Сортировка кож хромовых для верха обуви» состоит из следующих разделов:

I. «Определение», где указано, на какие виды хромовых кож распространяется данный стандарт; II «Общие положения» — раздел, в котором даны сведения о количестве сортов, характере повреждений кожи и отклонениях от установленных требований, учитываемых при сортировке, а также определение понятия порока кожи; III. «Классификация пороков (на классы)»; IV. «Система оценки пороков» (балльная); V. «Правила сортировки», где описан порядок осмотра кожи и установлено общее число баллов для каждого сорта; в разделе VI приведены наименование и определение основных пороков и их краткая характеристика.

ГОСТ 938—45 содержит правила приемки кож и отбора проб для физико-механического и химического анализов, а также описание методов этих анализов.

В ГОСТ 1023—41 приведены порядок маркировки, упаковки и транспортировки кож, изложены правила хранения их и требования к складским помещениям (температура и относительная влажность воздуха и т. п.), даны указания о необходимости систематического осмотра кож и принятия соответствующих мер в случае наличия признаков их порчи.

В разделе «Маркировка» перечислены обозначения, которые должны быть нанесены на бахтарму кожи непачкающей краской (площадь кожи, сортность, наименование завода, вырабатывающего кожу, и т. д.).

В разделе «Упаковка» определен порядок складывания в пачки кож различных видов и порядок упаковки пачек, а также вес одного места: для мелких кож мягкого кожевенного фабриката не более 50 кг брутто, а для всех остальных — 75 кг брутто.

Требования по транспортированию кож сводятся к выполнению надлежащей упаковки и защите кож от влаги, высыхания и загрязнения.

Хранить кожи следует в сухих помещениях, имеющих приспособление для естественного проветривания; относительная влажность воздуха в них должна составлять 50—80%; температура воздуха зимой — от 5 до 15°, летом — не выше 25°.

Кожи размещают по видам на деревянных настилах и полочных стеллажах, защищенных от пыли.

При длительном хранении все кожи два раза в год необходимо перекладывать и пересматривать. Кожи, пораженные плесенью, должны быть тщательно очищены и подсушены на воздухе.

Особое внимание надо уделять борьбе с грызунами и насекомыми вредителями (кожеедом и др.). Помещения для хранения кож должны быть предохранены от проникновения в них паров газов и летучих веществ; хранение в помещениях каких бы то ни было химических материалов не допускается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Чернов, Учение о качестве кожи, Гизлегпром, 1939.
2. Аннотация, Некоторые микроскопические признаки садки лица шевровых кож, «Кожевенно-обувная промышленность», № 11—12, 1940.
3. В. В. Коршаков, Химия высокомолекулярных соединений, изд. Академии наук СССР, 1950.
4. Техническая энциклопедия, том VII, 1929, стр. 876.
5. Н. А. Михайлов, Упругость и релаксация кожи, «Легкая промышленность», № 11, 1948.
6. Ю. Л. Кавказов, Основы построения процесса увлажнения деталей обуви, «Легкая промышленность», № 1, 1952.
7. Г. Г. Поварнин, Исследования в лаборатории Института народного хозяйства и испытательной станции Кожсиндиката, «Вестник кожевенной промышленности и торговли», № 10, 1928.
8. Аннотация, Перспективы повышения носки женской обуви, «Легкая промышленность», № 9, 1944.
9. Пейдж, О природе вымывания, Гизлегпром, 1933.
10. Г. И. Кутянин, Связь между упругостью и температурой сваривания кожи, Доклады Академии наук СССР, том LXV, № 3, Физическая химия, 1949.
11. Аннотация, Зависимость между поведением кожи при затяжке на колодку, термостойкостью, микроструктурой и химическим составом хромовой опойки, «Легкая промышленность», № 4, 1947.
12. И. П. Страхов, О влиянии катионных и анионных комплексных соединений хрома на свойства белков, «Журнал прикладной химии», Академия наук СССР, т. XXIII, 1950.
13. М. Е. Сергеев, Кислотность кожи растительного дубления, Сборник научных трудов Института народного хозяйства имени Г. В. Плеханова, Москва, Госторгиздат, 1947.
14. Н. И. Егоркин, Показатель тягучести, Труды конференции по кожевенной технологии, ВНИТОкожобувмех, стр. 38, 1947.
15. Н. А. Михайлов, Эластичность кожи при деформации растяжения, «Легкая промышленность», № 4, 1949.
16. Н. В. Чернов, К разработке учения о качестве кожи, Сборник статей, «Кожевенно-обувная промышленность», 1936.
17. А. А. Пчелин, Э. И. Гинзбург, Влияние жирования на физико-механические и структурные свойства хромированных коллагеновых волокон, Сборник работ ЦНИКП, № 9, Гизлегпром, 1936.
18. А. Л. Зайдес и С. И. Соколов, Исследование структурных изменений в коллагеновых волокнах в результате дубления, Сборник работ физико-химического отдела ЦНИКП, Гизлегпром, 1937.
19. Г. Г. Поварнин, Упругие свойства красnodубной кожи в связи с дубностью и влажностью, «Вестник кожевенной промышленности и торговли», № 12, 1929.
20. М. А. Файбышенко, Оптимальная влажность кож при формировании верха обуви, «Легкая промышленность», № 12, 1948.

21. Н. Д. Закатова, Влияние прессования кожи на ее физико-механические показатели, «Легкая промышленность», № 4, 1947.
22. Н. Д. Закатова и Н. Н. Черников, Об износе кожаной подошвы, Гизлегпром, 1950.
23. А. А. Фридлянд, О влиянии прокатки на эксплуатационные свойства кожи, «Легкая промышленность», № 5, 1949.
24. М. Г. Любич, Материаловедение обувного и шорно-седельного производства, Гизлегпром, 1937.
25. К. М. Платунов и И. М. Бахтияров, Работа подошвы в обуви. Сборник трудов ЦНИКП, том II, вып. I, Гизлегпром, 1936.
26. Н. И. Егоркин, Сваривание кожи при высокой температуре, «Легкая промышленность», № 3, 1949.

ХАРАКТЕРИСТИКА КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

1. СХЕМА И СУЩНОСТЬ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Операции кожевного производства в зависимости от назначения можно разделить на три группы: подготовительные, дубильные и отделочные, хотя это не вполне совпадает с делением кожевного завода на цехи: часть операций отделки (крашение, жирование, строжка, разводка) проводится обычно в дубильном цехе; там же выполняется пикелевание, которое следует отнести к подготовительным операциям.

Подготовительные операции. Назначение подготовительных операций — выделить из шкуры дерму и изменить ее микроструктуру; изменение микроструктуры должно быть таким, при котором было бы возможно до известной степени равномерно распределить дубитель и наполняющие вещества в толще дермы и придать ей при отделке в процессе механических операций определенные физико-механические свойства.

Выделенная из шкуры дерма с измененной микроструктурой носит название **голь**я.

К подготовительным операциям относятся: отмока, подготовка к обезволаживанию, обезволаживание, мездрение, чистка лица, подготовка к двоению, двоение, обеззоливание, мягчение, кислотно-солевая обработка (пикелевание). Этот перечень операций приведен в обычной их последовательности; при выработке же каждого вида кожи возможно разное сочетание их. Например, двоение и мягчение не проводятся при выделке кожи для низа обуви винтово-шпильчатых методов крепления.

Дубление. Для изготовления изделий лишь в ряде случаев может быть пригодно воздушносухое голье, в основном же для придания коже свойств, требуемых при эксплуатации изделий, необходимо разделение ее волокон и сохранение приданного ей состояния в условиях носки.

Разделение волокон определяет такие физические свойства кожи, как сопротивление разрыву, сопротивление сжатию, тягучесть, упругое последствие, релаксацию, твердость и частично удельный вес. Стабильное разделение волокон в воздушносухом

состоянии может б
поверхности структу
ческих и минеральн
Для структуры
между ними силы
адсорбированной
с удалением воды
сокращается, соста
мокрого голья.
Вода в мокро
других веществ
в умеренно влажн
ляющем волокна
веществ, способны
элемента, ослабля
поддерживает стр
стабильности это
необходимо, чтоо
дермы.

Эти веществ
ством волокон и
они действуют
ром — только на
жения этих элем
волокон и их стр
степень гидро-, п
противостоять
оговорить, что
деления структу
мической устойч
Процесс вв
нение свойств е
элементов голь
дублены м
свойств, назы
ществ, не изм
нением.

Количество
температу
способност
объема кожи
Исходя из
образом клас
Кожи
кожа, спир
лем).

состоянии может быть создано отложением в толще дермы (на поверхности структурных элементов) различных веществ — органических и минеральных.

Для структурных элементов голья характерны действующие между ними силы притяжения, которые в мокром голье ослаблены адсорбированной по поверхности структурных элементов водой; с удалением воды под действием сил притяжения объем голья сокращается, составляя в воздушносухом состоянии 0,27 объема мокрого голья.

Вода в мокром голье может быть замещена целым рядом других веществ или некоторые вещества могут быть введены в умеренно влажное голье при механическом воздействии, разделяющем волокна (жирование при выделке сыромяти). Введение веществ, способных адсорбироваться на поверхности структурного элемента, ослабляя действующие между ними силы притяжения, поддерживает структурные элементы в состоянии разделения. Для стабильности этого состояния в процессе эксплуатации изделий необходимо, чтобы введенные вещества не удалялись из толщи дермы.

Эти вещества могут вступать в химическую реакцию с веществом волокон или оставаться инертными к нему. В первом случае они действуют на свойства самих структурных элементов, во втором — только на свойства дермы, зависящие от взаимного положения этих элементов; при химической реакции между веществом волокон и их структурными элементами главным образом изменяется степень гидро-, гигротермической устойчивости дермы и способность противостоять бактериальному воздействию. Следует, однако, оговорить, что приведенное деление условно, так как степень разделения структуры имеет влияние на величину показателя гигротермической устойчивости.

Процесс введения в толщу дермы веществ, вызывающих изменение свойств ее структурных элементов по сравнению со свойствами элементов голья, называется дублированием, а полученные кожи — дублеными. Кожи, в которых отсутствует такое изменение свойств, называют недублеными, а процесс введения веществ, не изменяющих свойств структурных элементов, — наполнением.

Количественной характеристикой первых изменений является температура сваривания, вторых — формирующая способность, которая определяется процентным отношением объема кожи к соответствующему объему мокрого голья.

Исходя из приведенных определений, мы можем следующим образом классифицировать кожи.

Кожи недубленые: пергамент, сыромять, серная кожа, спиртовая кожа (голье, обезвоженное этиловым алкоголем).

Кожи дубленые, полученные введением в толщу голя соответствующих веществ, приведены ниже.

Кожи	Введенные вещества, оказывающие дубящее действие
Хромовые	Основные соли трехвалентного хрома
Железные	" " окиси железа
Алюминиевые	" " окиси алюминия
Кремнекислые	Кремнекислота
Жирового дубления (замша)	Жиры, содержащие глицериды жирных кислот с несколькими двойными связями
Формалинового дубления	Формальдегид
Растительного (красного) дубления	Специфически действующие вещества, находящиеся в некоторых частях растений
Синтанного дубления	Некоторые продукты органического синтеза, относящиеся к производным ароматических углеводородов
Сульфитцеллюлозного дубления	Некоторые вещества, содержащиеся в щелоке, получаемом при варке целлюлозы по сульфитному способу

Кроме перечисленных веществ, дубящим действием обладают бензохинон, галоиды, соли церия, ртути, таллия, титана и циркония. Из этих соединений перспективными являются две последние соли.

Все указанные вещества не одинаковы в отношении дубящего действия, поэтому некоторые из них (сульфитцеллюлозные экстракты, железные соли, кремнекислота, синтаны) применяются для дубления в комбинации с другими веществами (комбинирование видов дубления). Комбинировать отдельные виды дубления, имеющие самостоятельное значение, можно и для придания коже некоторых свойств, характерных для этих видов или же для ускорения процесса (комбинирование хромового и растительного дубления).

Отделка. К операциям отделки относят: разводку, строжку, крашение, жирование, сушку, увлажнение, тяжку, аппретирование (сюда же относится и покрывное крашение), лощение, прессование, прокатку. Некоторые из них, как-то: разводка, сушка, увлажнение, жирование, тяжка, лощение, могут повторяться несколько раз. Эти операции придают кожа соответствующий внешний вид (цвет, блеск, гладкость лица) и определенные физические свойства благодаря изменению микроструктуры.

2. ТЕХНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА

Задачей кожевенного, как и всякого производства, является получение возможно большего количества готовой продукции, в данном случае кожи, по весу или по площади по отношению к весу или площади сырья.

Величина, выражающая в процентах вес кожи, получаемый по отношению к весу сырья, носит название выхода кожи от веса сырья (обычно в пересчете на парной вес).

Для характеристики выхода голя от сырья или голя, в случае измерения расхода сырья на квадратные метры, характеризуют расходными технико-экономическими показателями.

Выход мы будем индексировать: K_1 , K_2 , K_3 и т.д. будет означать выход сырья, строганого веса. Расход сырья в обозначать буквой P .

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ И ВЕЛИЧИНАМИ

Белковые вещества сухого остатка кожи являются. Величина по влияющей величиной в

Обозначив через q_1 в процентах (20—30) — процентно через q_2 , q_3 — строганом полуфабриката, потери белков, отнесенные до соответствующей (кожи), мы можем находим на основе этого. В 100 кг сырья в процессах прокатки в полуфабрикат и т.д. жание их в полуфабрикате.

Так как эта величина равна выходу

Для характеристики отдельных стадий производства применяют выход голья от сырья, выход строганого веса от сырья или голья, выход кожи от голья.

В случае измерения кожи в единицах площади процесс характеризуют расходом сырья на 100 м² площади в килограммах или в квадратных метрах. Перечисленные показатели и являются основными техно-экономическими показателями кожевенного производства.

Выход мы будем обозначать буквой B с соответствующими индексами: $к/о$, $к/г$, $г/с$, $ст/с$ и т. п., т. е. $B_{к/с}$, $B_{к/г}$, $B_{г/с}$, $B_{ст/с}$, что будет означать выход кожи от сырья, кожи от голья, голья от сырья, строганого веса от сырья.

Расход сырья в килограммах на 100 м² площади мы будем обозначать буквой P .

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОТЕРЯМИ БЕЛКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ И ВЕЛИЧИНАМИ ВЫХОДА И РАСХОДА СЫРЬЯ

Белковые вещества, являющиеся основной составной частью сухого остатка кожевенного сырья, в процессах производства теряются. Величина потерь белков является, таким образом, определяющей величиной выхода кож и расхода сырья на 100 м² площади.

Обозначив через q_c содержание белковых веществ в сырье в процентах (20—30% в зависимости от вида сырья) и соответственно через $q_г$, $q_{ст}$, $q_к$ — содержание белковых веществ в голье, строганом полуфабрикате, готовой коже, а через $q_{н.г}$, $q_{н.ст}$, $q_{н.к}$ — потери белков, отнесенные к 100 кг сырья в процессах производства до соответствующей стадии (голья, строганого полуфабриката, кожи), мы можем установить связь между этими величинами и выходом на основе элементарных рассуждений.

В 100 кг сырья содержалось q_c белковых веществ; потеряно в процессах производства до данной стадии q_n ; следовательно, в полуфабрикат перешло $q_c - q_n$ белковых веществ. Если содержание их в полуфабрикате равно q %, то вес его будет:

$$\frac{q_c - q_n}{q} 100.$$

Так как эта величина относится к 100 кг сырья, что она численно равна выходу. Таким образом,

$$B_{г/с} = \frac{q_c - q_{н.г}}{q_г} 100; \quad (1)$$

$$B_{ст/с} = \frac{q_c - q_{н.ст}}{q_{ст}} 100; \quad (2)$$

$$B_{к/с} = \frac{q_c - q_{н.к}}{q_к} 100; \quad (3)$$

$$B_{к/г} = \frac{q_2 - q_n}{q_k} 100. \quad (4)$$

В формуле (4) q'_n — потери белков от стадии голя до стадии кожи.

Потери белков в процессах производства можно разделить на чистые потери и потери в шерсти, в спилке, в мездре, в стружке и в обрезе. Чистые потери происходят в подготовительных операциях, включая пикелевание, и зависят от их режима.

Расход сырья на 100 м² кожи вычисляют по формуле:

$$P = \frac{hd_k q_k}{A} 100 \text{ кг}, \quad (5)$$

где h — средняя толщина кожи в мм;

d_k — средний удельный вес кожи в г/см³.

$$A = q_c - q_{n.k} \text{ кг}.$$

Вывод формулы элементарно прост: числитель показывает содержание голевого вещества в 100 м² кожи, знаменатель количество голевого вещества, перешедшее в кожу из 100 кг сырья.

Величина A равна: для жестких кож — 20 кг, хромовых полужонок и выростка — 10 кг, юфти — 13 кг.

Чтобы более полно вскрыть закономерности процессов кожевенного производства и увязать толщину кожи с толщиной сырья, которая не отражена в формуле (5), необходимо при расчете иметь в виду голе лица лицевого спилка.

При рецептуре, исключающей двоение кож, может быть использована формула (5)

Расход лицевого спилка P' на 100 м² кожи вычисляют по аналогичной формуле:

$$P' = \frac{hd_k q_k}{A'} 100; \quad (6)$$

$$A' = q_2 - q'_n,$$

где q'_n — потери белковых веществ при обеззоливании, мягчении, пикелевании, в стружке и в обрезе.

Так как

$$V_R = \frac{100^3}{d_k q_k},$$

то

$$d_k q_k = \frac{100^3}{V_R}.$$

Значение V_R см. стр. 187.

Подставляя величину $d_k q_k$ в формулу (6), получим:

$$P' = \frac{h}{A' V_R} 100^3. \quad (7)$$

Как было показано выше V_R зависит от ряда факторов. Одним из основных — это объемный выход голя, поступающего в дублировочных операциях.

Величина h определяется следующими показателями, нормируемыми ГОСТ: а) минимальной величиной предела прочности при растяжении с учетом коэффициента вариации этой величины; б) верхним пределом удлинения, также с учетом коэффициента вариации; в) предельной минимальной толщиной кожи данного вида.

Для расчета количества сырья должны быть известны: средняя толщина сырья h_c , средняя толщина зольного голя; коэффициенты выхода по толщине: голя из сырья β_1 и кожи из голя спилка β_2 , а кроме того, поправочный коэффициент на содержание голявого вещества в непиленном зольном голе по сравнению с содержанием его в лицевом спилке. Для удобства в дальнейшем мы будем пользоваться величиной $\beta_2 = \frac{1}{\beta_3}$.

По данным завода «Марксист», для шорно-седельного полува $\beta_2 = 1,44$, для юфти $\beta_2 = 1,36$. Средняя толщина бахтармянного спилка x будет:

$$x = \beta_1 h_c - \beta_2 h. \quad (8)$$

Площадь y лицевого спилка

$$y = \frac{P'}{d_{л.с} h \beta_2}, \quad (9)$$

где $d_{л.с}$ — удельный вес лицевого спилка, который можно с достаточной точностью подсчитать по формуле:

$$d_{л.с} = 1 + 0,0043 q_2, \quad (10)$$

где q_2 — содержание голявого вещества в голе лицевого спилка.

Поскольку мы имеем дело со средней толщиной сырья, голя и кожи, то вполне допустимо представить, что средняя толщина бахтармянного спилка относится ко всей площади лицевого спилка.

При таком представлении объем бахтармянного спилка будет:

$$V_{б.с} = \frac{P'}{d_{л.с} h \beta_2} (\beta_1 h_c - \beta_2 h). \quad (11)$$

Вес бахтармянного спилка равен объему, умноженному на удельный вес:

$$Q_{б.с} = \frac{P'}{d_{л.с} h \beta_2} (\beta_1 h_c - \beta_2 h) d_{б.с}. \quad (12)$$

Величина $d_{б.с}$ отлична от величины $d_{л.с}$, так как бахтармянный спилочек содержит несколько больше голявого вещества.

Вес зольного голя $Q_{3.2}$ вычисляется по формуле:

$$Q_{3.2} = P' + \frac{P'}{d_{\text{л.с}} h \beta_2} (\beta_1 h_c - \beta_2 h) d_{\text{б.с}} = P' \left[1 + \frac{d_{\text{б.с}}}{d_{\text{л.с}}} \left(\frac{\beta_1 h_c}{\beta_2 h} - 1 \right) \right]. \quad (13)$$

Выход зольного голя из сырья по весу

$$B_{3.2/c} = \frac{q_c - q_{n.2}}{q_{3.2}} 100. \quad (14)$$

Таким образом, расход сырья P для получения зольного голя в количестве, дающем P' кг лицевого спилка, будет:

$$P = P' \left[1 + \frac{d_{\text{б.с}}}{d_{\text{л.с}}} \left(\frac{\beta_1 h_c}{\beta_2 h} - 1 \right) \right] \frac{q_{3.2}}{q_c - q_{n.2}} 100. \quad (15)$$

Подставляя в формулу (15) значение P' из формулы (7), получим:

$$P = \frac{h}{A' V_R} \left[1 + \frac{d_{\text{б.с}}}{d_{\text{л.с}}} \left(\frac{\beta_1 h_c}{\beta_2 h} - 1 \right) \right] \frac{q_{3.2}}{q_c - q_{n.2}} 100. \quad (16)$$

При пользовании всеми приведенными формулами для управления процессом кожевенного производства возникают трудности, связанные с тем, что входящие в них величины должны быть средними, характеризующими всю кожу, а не отдельный топографический участок. Необходимо установить закономерности перехода от величин по топографическому участку к средним величинам по коже или разработать метод отбора средней пробы от кожи и партии, гарантирующий средние величины с достаточной точностью.

Таким образом, весь процесс кожевенного производства с количественной стороны может быть охарактеризован белковым балансом по следующей схеме:

Схема белкового баланса

Приход	Расход (100 кг сырья)
Поступило белковых веществ в сырье в пересчете на голевое вещество q_c (100 кг сырья)	Потеряно в отмоке Потеряно при подготовке к обезво- лаживанию Ушло в грязной шерсти Ушло в мездре Потеряно при чистке лица Ушло в спилке (бахтармяном) Потеряно в обезволивании и мягче- нии Потеряно в пикеле Ушло со стружкой Ушло с обрезью Осталось в коже
	Итого q_c

4. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

К основным параметрам процессов кожевенного производства относятся: жидкостный и объемный коэффициенты, температура, концентрация реагента, продолжительность процесса.

ЖИДКОСТНЫЙ И ОБЪЕМНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Объем (в кубических метрах или литрах) обрабатываемой жидкости (воды, суспензии извести, дубильного сока), приходящийся на единицу веса (τ или кг) шкур или голя, называется жидкостным коэффициентом (сокращенно ж. к.).

Объемным коэффициентом называют полезный объем аппарата, приходящийся на единицу веса шкуры или голя.

В подготовительных операциях жидкостный и объемный коэффициенты относят к весу шкуры в парном виде или, как обычно говорят, в пересчете на парной вес, в операциях пикелевания и дубления — к весу голя, в отделочных операциях — к строганому весу.

Жидкостный коэффициент — это основная величина при расчетах кожевенного производства и проектировании кожевенных заводов. Поэтому чрезвычайно важно иметь совершенно ясное понимание его действительной роли.

Как видно из сказанного, жидкостным коэффициентом определяется пропускная способность оборудования данного завода.

Для правильного течения процесса кожевенного производства необходимо, чтобы все части шкуры и голя равномерно омывались обрабатываемой жидкостью. Для этого, очевидно, требуется определенное количество жидкости на единицу площади шкуры или голя.

Здесь особенно необходимо подчеркнуть, что основной величиной в данном случае является площадь, а не вес, который только при одинаковых развесах сырья можно принимать с некоторым приближением, пропорциональным площади. Какое количество жидкости необходимо на единицу площади, мы теоретически обосновать не можем, и наши требования к жидкостному коэффициенту отражают в данном вопросе лишь практику сегодняшнего дня. Однако можно определенно сказать, что количество жидкости, необходимое на единицу площади обрабатываемого полуфабриката для равномерного его омывания, зависит от умения вести загрузку в аппарат. Следовательно, при рационально построенном процессе загрузки количество это может быть сокращено, а тем самым увеличена производительность аппарата.

В некоторых случаях, например при завеске шкур или голя в чаны, жидкостный коэффициент определяется, наравне с указан-

ным выше, размером шеста, к которому подвешивается шкура или голяе. Чтобы выдержать вес шкуры (или голяе) при перетаскивании из чана в чан, шест должен иметь определенный размер. Этот размер в конечном итоге и определяет пропускную способность чана.

Жидкостный коэффициент является также регулятором течения процесса. От величины жидкостного коэффициента зависят и регулируются ею удаление из шкуры или голяе тех или иных веществ (консервирующих веществ, растворимых белков, продуктов распада белков) и диффузия кислот, щелочей и дубильных веществ внутрь шкуры или голяе.

При этом можно отметить, что с увеличением жидкостного коэффициента процесс удаления и поглощения шкурой веществ усиливается. Однако ни о какой прямой пропорциональности в данном случае речи быть не может, и соотношения очень сложны. Например, в весьма простом процессе удаления соли из мокросоленого сырья мы получаем для x количества соли, удаленной ко времени t , выражение:

$$x = \frac{an}{m+n} \left(1 - e^{\frac{m+n}{mn} kt} \right),$$

где m — количество воды в сырье в %;

a — количество в нем соли в %;

n — жидкостный коэффициент по отношению к мокросоленому весу;

k — константа пропорциональности [1].

Эта формула показывает, что функциональная зависимость результатов даже простого сравнительно процесса от жидкостного коэффициента очень сложна.

Если учесть, что в большинстве случаев процесс кожевенного производства протекает пропорционально площади полуфабриката, а не весу, и в отношении между площадью и весом нет прямой пропорциональности, то зависимость эта становится еще более сложной.

Компенсировать влияние уменьшенного жидкостного коэффициента можно сменой обрабатывающей жидкости. Если работа проводилась при ж. к. = $2n$ и процесс требовал времени t , то при ж. к. = n можно сменить обрабатывающую жидкость ко времени $\frac{t}{2}$.

При этом затрата обрабатывающей жидкости та же, что и в первом случае, но процесс удаления какой-либо составной части шкуры (или голяе) или поглощения голяем вещества из обрабатывающей жидкости протекает более эффективно, следовательно, и время обработки полуфабриката может быть сокращено.

Все изложенное позволяет сделать вывод, что при тщательном изучении процессов безусловно возможно повышение производи-

Особенности аппаратуры
гельности аппарата
коэффициента.

Повышение температу-
ры, влияя на ускорение
Необходимо учитывать
белков увеличиваются, но
быть выражено в слабых
температуры резко уменьша-
нием разрыхления и ра-
белков возрастают; но
можно сократить, общая
может быть меньше, чем

КО

С повышением ко-
личества его в толщу полу-
фабриката его реагент
последствия вза-
имности дермы, в рез-
ультате обезвоживание, вызыв-
ающее отложение реагента
концентрации интенсифи-
кации элементами дер-
мы к ее уменьшению
может повлечь за собой
гента — закупорку пу-
ти его в толщу дер-
мы

Таким образом
смотреть всегда с
действия со структу-
рой освещается при опи-

Роль продолжи-
тельного реагента в
ния его в дерме. С
ход составных час-
во внешних раство-
нирование реаге-
состояния полуфа-

тельности аппаратуры за счет снижения величины жидкостного коэффициента.

ТЕМПЕРАТУРА

Повышение температуры обрабатываемой жидкости, как правило, влияет на ускорение процессов кожевенного производства.

Необходимо учитывать, что при этом разрыхление и распад белков увеличиваются, но разделение структурных элементов может быть выражено в слабой степени. Кроме того, с повышением температуры резко уменьшается упругость полуфабриката. С увеличением разрыхления и распада при повышении температуры потери белков возрастают; но поскольку продолжительность процесса можно сократить, общая потеря белков при повышенной температуре может быть меньше, чем при температуре более низкой.

КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕАГЕНТОВ

С повышением концентрации реагента увеличивается диффузия его в толщу полуфабриката, а следовательно, и процесс пропитывания его реагентом ускоряется. Необходимо, однако, учитывать последствия взаимодействия реагента со структурными элементами дермы, в результате которого могут произойти нажор и обезвоживание, вызывающие сокращение структурных элементов и отложение реагента на их поверхности. Так как с возрастанием концентрации интенсивность взаимодействия реагента со структурными элементами дермы возрастает (если не принято специальных мер к ее уменьшению), то резкое сокращение поверхностных слоев может повлечь за собой стяжку лица, а усиленное отложение реагента — закупорку путей диффузии, останавливающую проникновение его в толщу дермы.

Таким образом, вопрос о концентрации реагента следует рассматривать всегда с точки зрения диффузии его в дерму и взаимодействия со структурными элементами. Подробнее этот вопрос освещается при описании каждого процесса.

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА

Роль продолжительности процесса влияет на глубину проникновения реагента в толщу дермы и на равномерность распределения его в дерме. С продолжительностью процесса связан также выход составных частей дермы (например, межволоконных белков) во внешний раствор. Необходимо всегда иметь в виду, что как проникновение реагента, так и выход во внешний раствор зависят от состояния полуфабриката.

5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АППАРАТУРЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В КОЖЕВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

В 1931 году, выступая на совещании хозяйственников, товарищ Сталин указал, что механизация процессов труда является решающей силой, без которой невозможно выдержать ни наших темпов, ни новых масштабов производства.

Следуя этим указаниям, кожевенная промышленность достигла больших успехов в механизации основных технологических процессов.

Товарищ Маленков в докладе на XIX съезде ВКП(б) подчеркнул особую важность механизации вспомогательных работ наряду с основными: «На многих предприятиях при высоком уровне механизации основных производственных процессов слабо механизированы вспомогательные работы, в том числе такие трудоемкие работы, как подноска, переноска и погрузка сырья, материалов и изделий. Все это снижает общий экономический эффект механизации и нарушает нормальный ход производства»¹.

Это указание в значительной мере относится и к кожевенной промышленности, где вспомогательные операции (транспортировка, погрузка и выгрузка сырья и полуфабриката), составляющие около $\frac{2}{3}$ всех работ по выделке кожи, механизированы еще недостаточно [2]. Поэтому при изучении основной аппаратуры кожевенного производства и ее оценке нельзя ограничиваться рассмотрением только технологической стороны. Необходимо обращать особое внимание на вопросы, связанные с механизацией загрузки и выгрузки.

Большая работа в этом направлении ведется на кожевенных предприятиях и в научно-исследовательских институтах. Разработанные и внедренные на отдельных участках производства конвейерные потоки в значительной степени решают вопрос транспортировки полуфабриката в производственных процессах и отчасти вопрос загрузки. Однако целый ряд задач по механизации загрузки и выгрузки аппаратуры в значительном числе операций требует еще разрешения.

Основным оборудованием кожевенного производства являются чаны, баркасы и барабаны различных типов, описание которых приводится ниже.

Ч А Н

Чан является наиболее простым и старым видом аппаратуры. В настоящее время на кожевенных заводах применяются чаны железобетонные, реже из кирпича с цементной штукатуркой, очень

¹ Отчетный доклад XIX съезду партии о работе Центрального Комитета ВКП(б), Госполитиздат, 1952 г., стр. 46.



Баркас (рис. мелкого и свиного прямоугольного

изготавливают и 1500—2500 мм. На боковых сторонах лежит на вал насажен в количестве 4—5 влены доски (шалку). Мен

редко деревянные. Размеры их, которые определяются величиной производственной партии сырья и жидкостного коэффициента, составляют: от $2 \times 2 \times 2$ до $2,5 \times 2,5 \times 2,5$ (в случае загрузки сырья или полуфабриката в завес); объем колеблется от 8 до 16 м³, жидкостный коэффициент 4—6.

Для перемешивания жидкости чаны в ряде случаев снабжаются мешалкой, расположенной под ложным дном. Оработанную жидкость спускают в канализацию через отверстие в дне чана, закрываемое специальным затвором.

Для механизации загрузки — разгрузки чанов в цехах с высоким потолком, при наличии кранов или тельферов, применяют сетку, дырчатый ящик или контейнер, в который загружают шкуры. Иногда применяют грейфер, или рамку для завешивания шкур.

Значительно более сложной является механизация загрузки — разгрузки чанов в цехах с низким потолком или слабыми перекрытиями при отсутствии кранов и тельферов. В этом случае разгрузка чанов может осуществляться при помощи поплавкового (понтонного) подъемника, гибкого щитка, поднимающейся площадки и т. д. (подробное описание отдельных средств механизации см. в материалах конференции ВНИТОлегпрома) [2].

При обработке в чанах шкуры не подвергаются механическому воздействию; лишь в случае завешивания воротком вниз при длительном нахождении в чане средняя часть шкуры испытывает растяжение, изменяющее ее микроструктуру.

БАРКАС

Баркас (рис. 63) применяется при отмоке, золенни (особенно мелкого и свиного сырья), обеззоливания и мягчения. Это — чан прямоугольного сечения с полуцилиндрическим дном. Баркасы

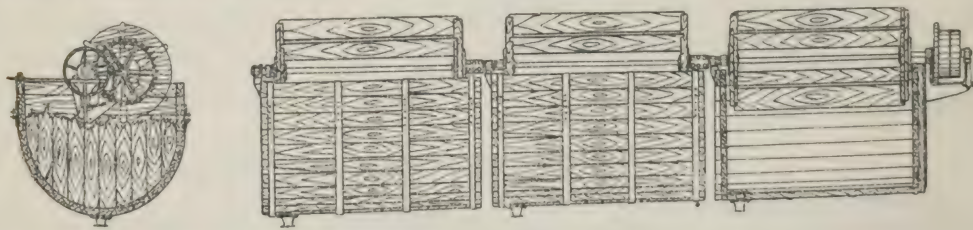


Рис. 63. Баркас

изготавливают из дерева, бетона и железобетона. Размеры: длина 1500—2500 мм, ширина 1200—2000 мм и высота от 1000 до 1600 мм. На боковых стенках баркаса монтированы два подшипника, в которых лежит стальной вал. На расстоянии 20 мм от боковой стенки на вал насажены деревянные круги или чугунные звездочки в количестве 4—6 с пазами соответствующей ширины. В пазы вставляются доски толщиной в 37 мм, образующие лопасть вала (мельничка). Мешалка погружается в жидкость, наполняющую баркас

примерно на 100 мм, и, вращаясь, приводит ее, а с ней и помещенные в баркас шкуры, во вращательное движение снизу вверх, а затем вниз и опять вверх. Число оборотов вала 16—20 в минуту. На дне баркаса, на высоте 20—30 мм, устроено ложное дно (дырчатое или со щелями), под которым помещается спускная труба.

Качество перемешивания и расход энергии зависят от устройства мешалки и формы ванны баркаса. Улучшается перемешивание и снижается расход энергии при применении мешалки с косо поставленными лопастями, образующими определенный угол с радиусами; те же результаты дает такое изменение формы ванны баркаса, при котором ее поперечное сечение приближается к окружности со срезанным сегментом, с некоторым наклоном верхней плоскости баркаса в сторону рабочего места.

Баркасы устанавливают одинарными или двоянными, реже строенными. Механическое воздействие в баркасе мягче, чем в барабане, и контроль процесса легче. Баркас для мягчения должен иметь колпак с люком и вытяжкой. Жидкостный коэффициент баркаса равен 2,75—4.

Устройством передвижной мешалки разрешена механизация разгрузки баркаса при помощи кранов, тельферов или грейфера. При этом мешалку устанавливают на передвижной каретке, которая перемещается по рельсам, уложенным на бортах баркасов, установленных в одну линию. Вращение мешалки и передвижение каретки с одного баркаса на другой осуществляются при помощи электромотора мощностью 2,7 квт.

При отмоке и золении, когда перемешивание производится периодически, передвижная мешалка может обслужить целый ряд баркасов, что удешевляет стоимость оборудования. При разгрузке баркаса краном или тельфером шкуры загружают в дырчатые или решетчатые контейнеры, имеющие форму баркаса.

При отсутствии кранов или тельферов разгрузка баркасов может быть облегчена применением гибкого щитка или установкой их на возвышении над полом и выгрузкой через специальный люк внизу.

ЛАТНЫЙ БАРАБАН

Латный барабан БЛА (рис. 64) состоит из бетонного, железобетонного или кирпичного чана-ванны, имеющей форму полуцилиндра, и бочки (барабана) диаметром от 2000 до 2500 мм и длиной от 2250 до 3000 мм. Борт ванны выступает на 15—60 см над уровнем пола. Боковая поверхность барабана образована из плашек толщиной 65 мм, шириной 100 мм, между которыми имеются прокладки, или из досок с вырезами. В боковой поверхности имеется отверстие для крышки. В центре днища барабана прикреплены болтами крестовины с цапфами, которые входят в подшипники, установленные в выступах ванны. Барабан расположен в ванне так, что он или выступает из нее на $\frac{1}{4}$ диаметра (полулат-

ный барабан) или же приводится в движение от 8 до 10 оборотов барабана — от 8 до 5000 кг сырья или груз. К недостаткам загрузки и трудность чистки



тельферов загрузку — зировать завешивание рам, которые затем перемещаются на барабан и закрепляются применением саморезов. Преимуществом фиксации аппаратуры мягкое механическое удобство смены жидкостности и легкость

Моечные барабаны, бывающие двух конструкций их сушат барабанов.

Одного рода деревянные бочки шириной 1000—1250 мм устанавливаются в середине массивного чугуна

ный барабан) или же полностью погружается в ванну. Барабан приводится в движение посредством зубчатой передачи. Число оборотов барабана — от 8 до 12 в минуту. Загрузка барабана от 3000 до 5000 кг сырья или голя, ж. к. — от 2,5 до 3, потребная мощность 3,7 квт.

К недостаткам латного барабана относится трудоемкость выгрузки и трудность чистки чана-ванны. При наличии кранов и

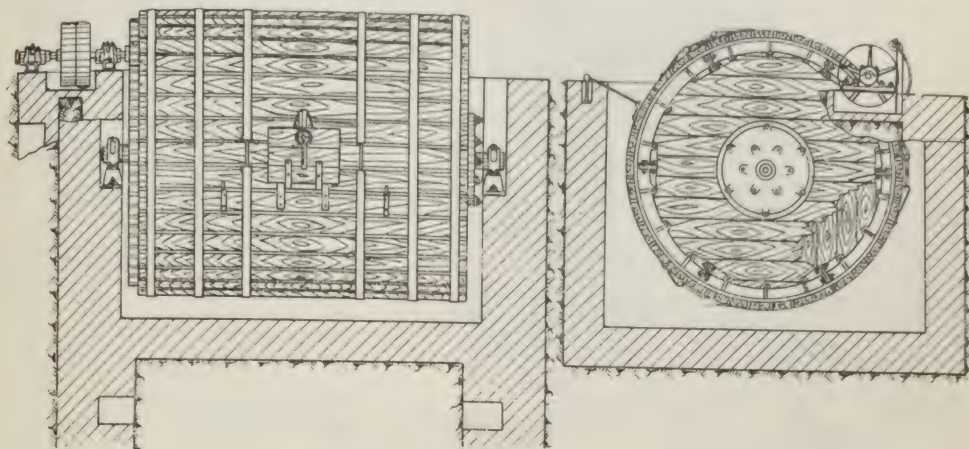


Рис. 64. Латный барабан

тельферов загрузку — разгрузку латных барабанов можно механизировать зашиванием шкур вручную на крючья металлических рам, которые затем подаются краном или тельфером к данному барабану и закрепляются на нем. Съемка шкур с рам облегчается применением саморазгружающихся рам, сконструированных на кожевенном заводе имени Л. М. Кагановича.

Преимуществом латного барабана являются: возможность унификации аппаратуры для отмочно-зольных и дубных операций, мягкое механическое воздействие на сырье или полуфабрикат, удобство смены жидкостей и возможность регулирования процесса, простота и легкость загрузки и разгрузки.

МОЕЧНЫЕ БАРАБАНЫ

Моечные барабаны, которые служат для промывки шкур и голя, бывают двух типов — одногорловые и двугорловые. Конструкция их существенно отличается от конструкций обычных барабанов.

Одногорловой барабан БМА (рис. 65) состоит из деревянной бочки (из 70-мм досок) диаметром 2200—2500 мм, шириной 1000—1250 мм. Люк для загрузки и выгрузки шкур помещается в середине торцевой стороны барабана и представляет массивное чугунное кольцо диаметром 1500 мм, опирающееся на

два ролика станины и катящееся по этим роликам. На противоположном торце барабана болтами привинчена крестовина, несущая цапфу, лежащую в подшипнике. Вода поступает в барабан через

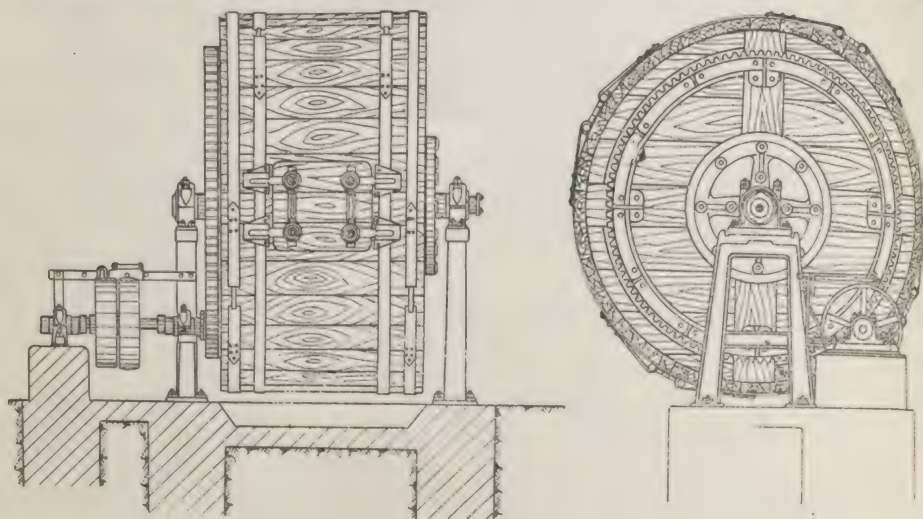


Рис. 65. Моечный барабан одnogорловой

полую цапфу. Барабан зубчатой передачей приводится во вращение со скоростью 8—12 об/мин. Потребная мощность 4,4 квт. Загрузка барабана 20—25 тяжелых шкур или 500 кг парного веса.

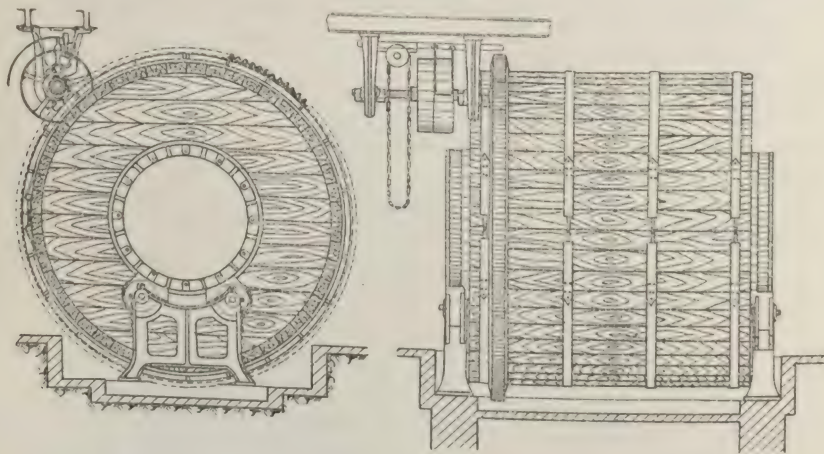


Рис. 66. Моечный барабан с двумя горловинами

В двугорловом барабане БМБ (рис. 66) имеются две горловины, которыми он опирается на четыре ролика. Размеры барабана: диаметр — 2500 мм, ширина — 1700 мм, загрузка барабана — 40—50 тяжелых шкур или около 1000 кг парного веса; потребная мощность 5,5 квт.

Преимущество двугорловых барабанов в том, что в них загрузка шкур — с другой стороны. В моечных аппаратах водостокное механическое воздействие. Подвесную бочку по своей деревянной поверхности на боковой барабанности. Размеры барабана: диаметр — от 215 до 3000 мм, ширина — от 2000 до 3000 мм, число оборотов — от 4,5 до 15 в минуту; расход мощности от 3 до 7,5 квт. Вода поступает через полую ось или удаляется через другую полую ось или через шетчатую крышку.

От размеров барабана зависит величина загрузки (от 500 до 3000 кг парного веса), в зависимости от числа оборотов и количества шкур изменяется степень очистки шкуры.

Механизация разгрузки барабана при применении радиальной загрузки на цилиндрической поверхности. При этом барабан имеет люк с открытым люком и крепленной к барабану в вагонетку.

Загрузка подвесных ленточных барабанов производится с помощью ленточных конвейеров, поднимающих шкуры к загрузочной лотке при вращении барабана.

Барабан конвейера с двух решетчатых рам, вращающихся в одну сторону, может быть вращен в обратную сторону.

Преимущество двугорловых барабанов перед одногорловыми в том, что в них загрузка производится с одной стороны, а выгрузка — с другой; это позволяет лучше организовать процесс. В моечных аппаратах данного типа шкуры испытывают значительное механическое воздействие.

Подвесной моечный барабан (рис. 67) представляет собой деревянную бочку с люком, закрываемым крышкой, расположенной на боковой поверхности. Размеры барабана: диаметр — от 2150 до 3000 мм, ширина — от 2000 до 3000 мм, число оборотов — от 4,5 до 15 в минуту; расход мощности — от 3 до 7,5 квт. Вода поступает через полую ось и удаляется через другую полую ось или через решетчатую крышку.

От размеров барабана зависит величина его загрузки (от 500 до 3600 кг парного веса), а в зависимости от числа оборотов и количества воды изменяется степень воздействия аппарата на полуфабрикат или шкуру.

Механизация разгрузки подвесных барабанов осуществляется применением радиальной планки шириной около 25 см, укрепленной на цилиндрической части барабана за люком по направлению вращения. При этом под барабаном устраивают закругленный (деревянный или бетонный) настил. При вращении барабана с открытым люком шкуры вываливаются на настил и подаются прикрепленной к барабану разгрузочной планкой к его передней части, в вагонетку.

Загрузка подвесных барабанов может быть механизирована посредством ленточных транспортеров, либо кранов или тельферов, подносящих к загружаемому барабану лоток со шкурами. При наклонении лотка шкуры сползают в люк барабана.

БАРАБАН-КОНТЕЙНЕР СИСТЕМЫ СЫЧЕВА

Барабан конструкции, предложенной инж. Сычевым, состоит из двух решетчатых полубочек (контейнеров), установленных на вращающейся раме, опущенной в ванну (рис. 68). Каждая полубочка может быть вынута и загружена в отдельности и посредством

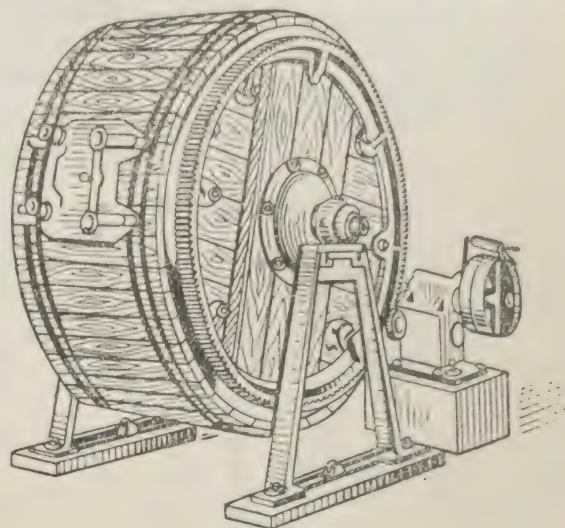


Рис. 67. Подвесной моечный барабан

крана или тельфера подана к ванне, опущена на раму и закреплена. После этого раму поворачивают на 180° , и таким же образом устанавливают и закрепляют на ней другую полубочку.

Барабан-контейнер, так же как и латный, вращается в жидкости; контейнер имеет два люка: один на цилиндрической поверхности — для загрузки, другой в плоскости диаметрального сечения бочки — для разгрузки.

Размеры барабана-контейнера системы Сычева: 2500×2500 мм. В каждый контейнер (полубочку) можно загрузить от 2000 до 2500 кг сырья в пересчете на парной вес. Потребная мощность 2—3 квт, число оборотов — 4—5 в минуту.

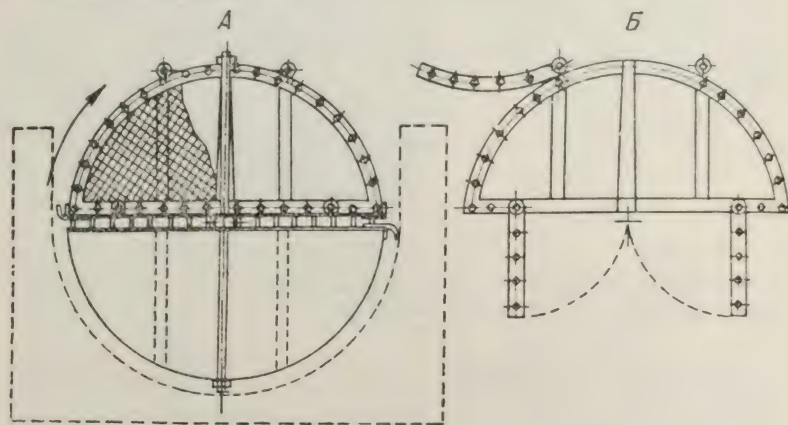


Рис. 68. Барабан-контейнер системы Сычева:
А — контейнеры, установленные на раме; Б — схема поперечного разреза контейнера с открытыми верхним и нижним люками

На Московском хромовом заводе установлен контейнер длиной 1900 мм, шириной 2250 мм, с одним люком для загрузки и выгрузки. В каждый контейнер загружается 1500 кг сырья в пересчете на парной вес.

Продолжительность процесса в барабане-контейнере та же, что и в барабанах типа латного, но при применении контейнера лучше механизировать загрузка и выгрузка.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АППАРАТУРЫ

Несмотря на простоту устройства чанов и экономию площади при обработке в них шкур взакидку, медленность процесса и отсутствие механизации переборки являются причиной изъятия этого вида аппаратуры из состава оборудования современных кожевенных заводов. Применение чанов может быть ограничено предварительной отмокой пресносухого сырья.

Баркасы с передвижными мешалками позволяют не только полностью механизировать загрузку и выгрузку, но и проводить в них предварительную отмоку пресносухого сырья.

Латный барабан в значительной мере ускоряет ход процесса и упрощает загрузку по сравнению с чаном, однако выгрузка из него еще более затруднена и может быть механизирована при наличии на заводе крана или тельфера. Отрицательным моментом для латных барабанов и чанов является невозможность изменения жидкостных коэффициентов.

Барабан-контейнер и подвесной барабан с механической загрузкой и выгрузкой представляют большие преимущества в отношении возможности варьировать величину жидкостного коэффициента и простоты загрузки и выгрузки. Недостатком подвесного барабана по сравнению с латным и барабаном-контейнером является большой расход энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Под редакцией Н. В. Чернова, Курс технологии кожи, т. I, Подготовительные операции, Гизлегпром, 1937.
2. ВНИТОлегпром, Материалы конференции по механизации кожевенного производства, Гизлегпром, 1950.

ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАЦИИ

1. ОТМОКА

Операция отмоки состоит в погружении шкуры в воду, чистую или с добавлением некоторых реагентов. Время пребывания в отмоке зависит от вида консервирования сырья, величины жидкостного коэффициента, влияния обострителей, температуры отмочной воды и применения механических воздействий.

Назначение операции: 1) привести шкуру в состояние, близкое к парному в отношении степени обводнения и характера микроструктуры; 2) удалить из шкуры грязь, кровь и консервирующие вещества; 3) удалить растворимые белки (альбумины и глобулины).

От степени проведенной отмоки зависит состояние волокон при зольении. Если волокна не были достаточно раскрыты во время отмоки, зольная жидкость будет вызывать нажор волокон и пучков, что задержит или совсем прекратит дальнейшее разделение их. «... Отмока не может быть заменена действием жидкостей, вызывающих нажор, так как в этом случае нажор нераскрытых волокон приведет к неравномерным по площади шкуры изменениям их размеров и вызовет образование морщин на лице голя» [1]. В случае же последующей обработки жидкостями, не вызывающими нажора (старые зольники), время отмоки может быть сокращено до периода, необходимого для удаления грязи и консервирующих веществ.

Готовность полуфабриката в процессе отмоки обычно устанавливаются органолептически по мягкости шкуры. Мягкость шкуры определяется двумя факторами: обводнением и разделением структурных элементов. Первый фактор зависит от гидратации и нажора, вызываемого электролитами, второй — от присутствия в шкуре соответствующих агентов, удаления из нее растворимых белковых веществ и от механических воздействий.

При обводнении молекулы воды, проникая по месту боковых цепей, изменяют расстояние между структурными элементами.

Агенты, разделяющие структурные элементы, — кислоты, щелочи и соли, с одной стороны, вызывают разрыхление коллагена вследствие разрыва солевых мостиков (электровалентных связей)

между полипептидами — между группами — групп с другой — зольности.

В процессе отмоки структурных и химических свойств.

Результат отмоки сырья, температурного, механического, числа смен воды и

Параметры эти его, толщиной, пло

Под состояние пени обезвоживания (кровь, навал), а сырье.

В зависимости шкуры имеется р в воде азотистых в Так, на 1 г шкуры терий и 0,32% на 1 г шкуры туза

Кровь и грязь проведению проц Поэтому перед от с их поверхность веществ.

Процесс обводнения не пропорционально больше етностью 49,5% за 29,5%. Если же после 24 час. отмоки в то же время н в ней против н потеря влаги обр шаяся в запазды отмоки. Так как дика процесса о

между полипептидными цепочками и разрыва водородных связей между группами —СО— и —NH— соседних полипептидных цепей, с другой — значительно растворяют неколлагеновые белковые вещества.

В процессе отмоки происходит увеличение внутренней поверхности структурных элементов шкуры и изменяются ее физические и химические свойства.

Результат отмоки зависит от следующих факторов: состояния сырья, температуры отмочной жидкости, жидкостного коэффициента, механических воздействий на сырье, добавок реагентов, числа смен воды и продолжительности процесса.

Параметры этих факторов определяются видами сырья, весом его, толщиной, плотностью и видом консервирования.

СОСТОЯНИЕ СЫРЬЯ

Под состоянием сырья, кроме вида консервирования и степени обезвоживания его, следует понимать степень загрязнения (кровь, навал), а также количество бактерий, которое содержит сырье.

В зависимости от порядка консервирования на поверхности шкуры имеется различное количество бактерий и растворимых в воде азотистых веществ, являющихся питательной средой для них. Так, на 1 г шкуры обычной консервировки приходится 42 800 бактерий и 0,32% (по азоту) азотистых веществ и соответственно на 1 г шкуры тузлучной консервировки 13 200 и 0,19%.

Кровь и грязь, загрязняющие шкуру, мешают нормальному проведению процесса отмоки и способствуют росту бактерий. Поэтому перед отмокой необходима промывка шкур для удаления с их поверхности бактерий, крови, грязи и консервирующих веществ.

Процесс обводнения зависит от содержания влаги в шкуре; чем меньше влаги, тем длительнее процесс, но удлинение обводнения не пропорционально уменьшению количества влаги, а значительно больше его. Наблюдения показывают, что шкура влажностью 49,5% за 24 часа при температуре 20° набухает в воде на 29,5%. Если же эту шкуру высушить в струе воздуха при 33°, то после 24 час. отмоки она весит меньше, чем первоначально до сушки. После 72 час. отмоки несущенная шкура получает привес в 32,2%; в то же время набухание высушенной шкуры и содержание влаги в ней против первоначального уменьшаются тем больше, чем больше потеря влаги образцов при сушке. Эта закономерность, заключающаяся в запаздывании обводнения, играет большую роль в процессе отмоки. Так как обводнение среднего слоя дермы отстаёт, то методика процесса отмоки должна быть построена так, чтобы вода как

можно быстрее впитывалась в этот слой. К условиям, ускоряющим процесс отмоки, относятся повышение температуры, добавление обострителей при отмоке пресносухих шкур и смачивающих веществ, размездривание и разбивка шкур в барабане.

СОСТАВ ОТМОЧНОЙ ВОДЫ

Состав отмочной воды, применяемый на различных кожевенных заводах, разнообразен. Опыты показали, что содержание в отмочной воде солей кальция и магния несколько способствует развитию бактерий.

Отмока мокросоленого опойка в дистиллированной воде и в растворах разных солей в течение 48 час. при 20° привела к потере общего количества азота в дистиллированной воде в 0,16% и дала набухание в 37%; в воде различного состава потери азота составили от 0,146 до 0,185%, набухание достигло от 20 до 48%. Качество воды, применяемой в кожевенном производстве, следует рассматривать с точки зрения как содержания в ней бактерий, так и жесткости ее. Артезианская или колодезная вода более предпочтительна для отмоки, чем вода рек и озер, в которой больше содержится бактерий.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Теория процесса обводнения шкуры в растворах солей, кислот и щелочей подробно рассмотрена в главе IV. Здесь мы остановимся только на влиянии их на ускорение процесса отмоки, потерю белковых веществ и жизнедеятельность бактерий.

При проведении процесса отмоки, т. е. при погружении шкуры в воду, могут образоваться среды: 1) шкура + вода — для парного сырья и 2) шкура + вода + соль — для мокросоленого и сухосоленого сырья.

Часто для ускорения процесса к отмочной воде добавляют раствор кислот и щелочей. При этом первая система характеризуется увеличением распада белковых веществ вследствие бактериального воздействия. Чтобы прекратить жизнедеятельность бактерий, в отмочную воду добавляют NaHSO_3 , Na_2SiF_6 и т. п. Для второй системы характерно замедление жизнедеятельности бактерий под действием соли и понижение благодаря этому распада белковых веществ. Действие соли на белковые вещества шкуры выражается в этом случае в набухании коллагена и растворении альбуминов и глобулинов. Как показала работа И. М. Лечицкого, проведенная в МТИЛП, в процессе отмоки как в чистой воде, так и в кислотной или щелочной среде, а также в присутствии нейтральных солей, удаляется значительное количество неколлагеновых белковых веществ; при обработке дермы водой количество это достигает

3%, а при обработке в воде около 4,7% составляют азотистые белков. 0,8% — азотистые.

Влияние на набухание веществ в процессе отмоки. При отмоке в растворе и разрыхлении веществ в раствор в значительном количестве их удаляется. Набухание, в смесях их, к набуханию и разделению. Лучшие результаты в растворе многоосернистых веществ. Количество неколлагеновых веществ обводненности, рапидно хорошего выхода.

Происходит ли в воде в раствор, точно экстракции парной и сухой товарной соли раздвигаются при температуре 15° экстракции парной шкуры чистого материала репеллированной соленой шкуры распада равновесие. При этом в раствор растворимых веществ — 92% от общего.

Если принять за единицу коагулируемых белков переходящих в раствор, то в водном не согласуются количества азота во вращении 4 и 20° и оптимизация в раствор не коагулируемых продуктов распада являются сомнительными. Ботки могут быть определены при определенной температуре коагулировать. Показатель температуры в растворе.

С экономической точки зрения не представляет

3%, а при обработке водой и щелочью — около 7%. Из них около 4,7% составляют экстрактивные вещества и продукты распада белков, 0,8% — альбумины, 0,7% — глобулины и 0,6% — муцины.

Влияние на набухание и удаление неколлагеновых белковых веществ в процессе отмоки реагентов зависит от их специфических свойств. При отмоке в растворе солей, вызывающих сильное набухание и разрыхление коллагена, выход неколлагеновых белковых веществ в раствор в значительной степени затруднен. Наибольшее количество их удаляется в растворе солей, вызывающих слабое набухание, в смесях их с солями, способствующими сильному набуханию и разделению структуры, а также в пикельном растворе. Лучшие результаты получаются при отмоке в 0,1—0,2%-ном растворе многосернистого натрия, который удаляет значительное количество неколлагеновых белковых веществ и способствует хорошей обводненности, разделению коллагеновых пучков и получению хорошего выхода кожи.

Происходит ли во время отмоки распад коллагена и переход его в раствор, точно до сих пор не установлено. Опыты по экстракции парной и соленой опойковых шкур водой и растворами поваренной соли различной концентрации в стерильных условиях при температуре 15° показали следующее. С увеличением времени экстракции парной шкуры водой количество экстрагируемого азотистого материала резко сокращается; при экстракции же мокросоленой шкуры растворами NaCl со временем устанавливается равновесие. При этом за 5 дней при отмоке в воде переходит в раствор растворимых белков 32%, а при отмоке в соляном растворе — 92% от общего количества.

Если принять за меру распада коллагена выход в раствор некоагулируемых белков, то оказывается, что около 50% белков, переходящих в раствор, относится к коллагену. Однако с этим выводом не согласуется уменьшение выхода в раствор некоагулируемого азота во вторые сутки отмоки тяжелого сырья при температуре 4 и 20° и опойка при температуре 4; 20; 25 и 30°. При более высокой температуре (35,5°) наблюдается резкое увеличение выхода в раствор некоагулируемого азота. Следует учесть, что сами понятия — коагулируемый и некоагулируемый азот, определяющие продукты распада белков коллагенового и неколлагенового типа, являются сомнительными, так как в зависимости от вида обработки могут быть получены продукты распада коллагена, которые при определенных условиях (рН и температура) способны коагулировать. Поэтому вполне возможно, что при более высокой температуре происходит распад коллагена и переход его в раствор.

С экономической стороны вопрос о том, что теряется в отмоке, не представляет интереса; в данном случае важно наличие потерь.

При сдаче кожи по весу выход играет решающую роль; уменьшение выхода (в процентах) соответствует потере белков в отмоке. При сдаче кожи по площади потеря толщины также повышает себестоимость продукции. Рассматриваемый вопрос имеет существенное значение для понимания технологического процесса.

При проведении отмоки без применения химических реагентов, т. е. при $pH = 7$, отмочная вода представляет прекрасную среду для развития бактерий. Действие бактерий на коллаген не исследовано. Оно не слишком велико в обычных заводских условиях отмоки при температуре в пределах до 20° ; как показывает выход белка в раствор, даже при $37,5^\circ$ в течение суток не заметно сильного действия бактерий на шкуру (табл. 24).

Таблица 24

Время в часах	Температура в $^\circ$	Количество растворенного азота в % от общего количества	Количество бактерий в 1 мл в тыс.
24	4	0,0706	26
24	20	0,0947	2 254
24	37,5	0,0958	20 800

Для кожевника более важно действие бактерий на эластин и ретикулин, чем на коллаген. Оба эти белка, играющие основную роль в образовании лицевого слоя, чрезвычайно чувствительны к действию бактерий. Поэтому шкура может быть сильно обесцелена даже при относительно небольшом выходе белков в раствор.

В данном случае надо говорить о развитии бактерий, вносимых самим сырьем. Каждый грамм мокросоленной шкуры содержит бактерий: тяжелой — от 13 200 до 42 800, опойка — от 50 000 до 5 000 000. Употребление для отмоки воды, содержащей значительное количество бактерий, должно быть категорически запрещено. Поваренная соль положительно действует на процесс отмоки, создавая неблагоприятные условия для развития бактерий, способствует растворению глобулинов и небольшому нажору белков.

Более сильное, чем поваренная соль, противодействие развитию бактерий оказывает кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 .

Прибавление к отмочной воде кислот и щелочей в качестве обострителей ускоряет процесс отмоки, увеличивая степень обводнения, изменение же pH среды неблагоприятно влияет на развитие бактерий. Кислоты оказывают гидролизующее действие на белковые вещества дермы, щелочи гидролизуют эпидермис быстрее, чем коллаген, и, кроме того, омыляют жиры, затрудняющие процесс диффузии воды внутрь дермы. Поэтому лучше для отмоки применять щелочи. В табл. 25 показано ускорение процесса отмоки пресносухого сырья посредством добавления Na_2S и $NaOH$ (в днях).

Таблица 25

Показатели	Обыкновенная отмока	Отмока с ускорите- лями	
		0,04н. NaOH	0,04 н. Na ₂ S
Продолжительность отмоки в днях	7	2	4
Потеря гольевого вещества в %	1,89	0,59	0,78
Отмочный вес в кг	223	282	260

ТЕМПЕРАТУРА ОТМОЧНОЙ ВОДЫ

Важным фактором, оказывающим влияние на продолжительность отмоки и на качество готовой кожи, является температура отмочной воды. Степень обводнения, т. е. количество воды, приходящееся на единицу веса сухого остатка шкуры, с повышением температуры понижается. Для парной шкуры степень обводнения достигает 225 %. Скорость обводнения с повышением температуры увеличивается. Как показывают данные табл. 25, температура влияет на развитие бактерий, растворение и распад белковых веществ шкуры.

С точки зрения опасности бактериального процесса, а также в отношении степени обводнения отмоку следовало бы вести при более низкой температуре, но при этом слишком затягивается процесс, лицо готовой кожи получается отдушистым вследствие большой потери белковых веществ.

При отмоке обычным методом количество азота, переходящего в раствор, было получено для огузка — 0,87 %, полы — 1,15 % и шиворота — 1,14 %, а в процессе отмоки по ускоренному методу при температуре 35° — соответственно: 0,78 %, 0,8 %, 0,75 %.

Таким образом, для ускорения отмоки и получения более равномерного обводнения шкур процесс необходимо проводить при более высокой температуре. Температурный режим отмоки в применяемых на практике типовых методиках принят в 16—22°; в ускоренных методиках отмоки предлагается два средних уровня температуры 25 и 35°. Работа при температуре 25° проверена и приводит к удовлетворительным результатам (в ЦНИКП и на ряде кожевенных заводов). При таком уровне температуры имеется, кроме того, возможность создать одинаковые условия зимней и летней работы. Температура 35° весьма близка к температуре, вызывающей значительное разложение белковых веществ; работа при такой температуре может вызвать порчу сырья и поэтому требует тщательного контроля.

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ОТМОКИ

Продолжительность отмоки определяется видом консервирования сырья, температурой, применением обострителей и механическими воздействиями на шкуру.

В зависимости от продолжительности отмоки изменяются: содержание бактерий в отмочной воде, степень набухания шкур и количество растворенных белковых веществ. Кривая поглощения

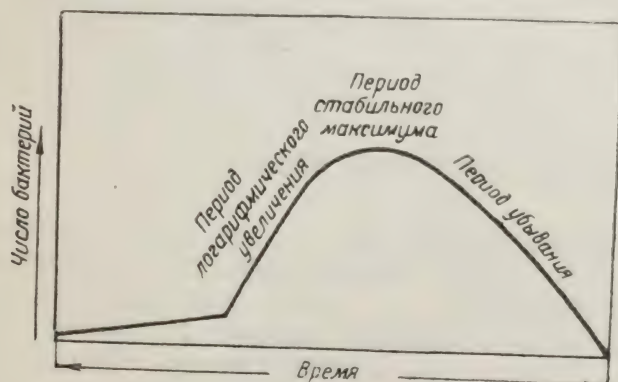


Рис. 69. Кривая роста бактерий

воды мокросоленой шкурой показывает, что максимальное обводнение ее может быть достигнуто в течение 8 час.

Однако для того, чтобы волокна шкуры, соединившиеся в крупные агрегаты при консервировании, разделились и приняли положение, которое они занимали в парном состоянии, необходимо

продолжить отмоку за пределы максимального поглощения шкурой воды. Развитие бактерий в питательной среде в зависимости от времени выражено кривой, представленной на рис. 69. Очевидно, продолжительность отмоки не должна превышать длительности открытого периода развития бактерий. Однако, признавая правильность этого положения и учитывая данное нами выше определение отмоки, мы должны сказать, что на практике это встречается серьезные затруднения.

Исследование влияния продолжительности процесса отмоки на растворение белковых веществ и распад их при отмоке мокросоленого опойка при 20° показало следующее: потери азота вначале возрастают постепенно, а затем, начиная с 80 час., резко увеличиваются; с повышением времени отмоки увеличивается количество аминного азота и аммиака. Это указывает на распад белковых веществ шкуры. Общая, принятая в типовых методиках продолжительность отмоки мокросоленого сырья (крупного) составляет 26—38 час., а пресносухого — 72—133 часа.

Исходя из изложенного выше, а также экономичности сокращения цикла выработки кожи, следует признать, что длительность отмоки должна быть максимально сокращена применением более высокой температуры, обострителей и механических воздействий на шкуру с условием получения соответствующего качества кожи.

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТНОГО КОЭФФИЦИЕНТА

Влияние жидкостного коэффициента отражается на скорости удаления консервирующих веществ и количестве удаляемых растворимых белков. С увеличением жидкостного коэффициента быстрее удаляется соль и больше извлекается растворимых белков. Поскольку концентрация раствора соли и белков является существенным фактором жизнедеятельности бактерий, значение жидкостного коэффициента в отмоке очень велико.

Соблюдение установленных методикой жидкостных коэффициентов определяет правильность течения технологических процессов. Применяемые в настоящее время величины жидкостного коэффициента в пределах от 1,5 до 4,5 (в зависимости от вида аппарата) отражают только опыт практики и достаточного научного обоснования не имеют. При тщательном изучении процессов и проведении рационализаторских мероприятий мы безусловно располагаем возможностью снизить величины жидкостного коэффициента и тем самым повысить производительность предприятия.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ПРОЦЕССЕ ОТМОКИ

Выход белковых веществ и соли в процессе отмоки происходит более интенсивно со стороны бахтармы, чем с шерстной стороны. Слой подкожной клетчатки, а также прирезы мяса и сала в значительной степени могут замедлить этот процесс. Поэтому существенным фактором ускорения отмоки является предварительное удаление мездры; процесс растягивания шкуры, происходящий при мездрении, способствует разделению волокнистой структуры шкуры и также ускоряюще влияет на отмоку.

Применение подвижной аппаратуры (баркас, барабаны) сокращает длительность отмоки на $\frac{1}{3}$ по сравнению с продолжительностью ее в неподвижной аппаратуре, так как разделение волокнистой структуры и перегибание шкуры создает эффект всасывания.

ОТМОЧНЫЙ ВЕС

Вес шкуры после отмоки прежде считали важным показателем в кожевенном производстве, так как по нему составляли характеристику сырья в отношении его загрязненности и степени консервирования. Отмочный вес обычно определяли после 12-часового обтекания шкур на козлах. О загрязненности сырья можно судить по степени отклонения веса правильно отмоченных шкур от теоретически вычисленного на основе приемного веса и нормальных средних коэффициентов усушки. С другой стороны, сопоставление отмочного веса с весом голя позволяет судить о правильности проведения подготовительных операций.

Отмочный вес нормального сырья должен быть на 8—10% выше веса парного.

В настоящее время в нашем кожевенном производстве при развитом лабораторном контроле сырья отмочный вес утратил свое значение.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ОТМОКИ

Отмока парного сырья. Существует общепризнанный взгляд, что целью отмоки парных шкур является удаление с них грязи и крови. Профессор А. А. Завадский предлагает вымачивать сырье в чистой воде в течение одной ночи [2]. При этом он указывает, что парное сырье надо только отмыть от помета, земли и крови, и оно может быть подвергнуто дальнейшей обработке.

Для выработки сыромяти достаточна промывка парного сырья в баркасе в течение одного часа; что же касается выбора режима при производстве других видов кожи, то большинство кожевников считает, что в данном случае необходима максимум часовая промывка в проточной воде в баркасе, латном, горловом или подвесном барабане.

Отмока мороженого сырья. При отмоке мороженого сырья необходимо считаться с потерей шкурой воды при замораживании; в быглом сырье эта потеря достигает значительной величины. В зависимости от степени потери влаги шкурой строится режим отмоки. Обычно принято, чтобы перед погружением в воду шкуры оттаяли.

Операцию оттаивания производят в помещении отмочного отделения, раскидывая шкуры по полу. Оттаивание желательно проводить в воде возможно низкой температуры; так как в мороженой шкуре может содержаться в виде льда около 600 г воды на 1000 г шкуры, эта температура должна быть не ниже 20°, причем конечная температура будет не выше 5°. Даже в этом случае разница температуры наружных и внутренних слоев будет все-таки значительной, что создает опасность нарушения структуры шкур. Идеальным способом было бы оттаивание в холодной проточной воде.

От степени потери воды при замораживании и последующем хранении (быглость) зависит продолжительность собственно отмоки; она составляет около 24 час. при одной смене воды. Мороженая шкура богата бактериями. Поэтому прибавление в отмоку антисептика обязательно. Для этого может служить кремнефтористый натрий в количестве 0,75 г/л отмочной воды.

Отмока мокросоленого сырья. В процессе консервирования мокросолением обычно происходит значительная потеря воды. Поэтому для обводнения мокросоленого сырья требуется большая продолжительность отмоки, причем необходимо различать сырье нормального усола и долго лежалое мокросоленое сырье. Продолжительность отмоки зависит также от плотности и развеса сырья, от применяемой аппаратуры в отмоке.

Основные м
просами удален
жизнедеятельно

Общепризна
возможно полне
ствие нажирающ
ченная в чистот
ляется мягкост
дит впечатлени
будет хотя и бо
Так как с про
разделение вол
зольника не
этого следует
полного у

Считается
можно скорее
вает рост бак
предположени
шество. Одна
отмоке в рас
лагеновых бе
вой кожи рас

Таким об
Чтобы это вы
мокросоленог
Это наше по
Б. И. Грили
ного опойка
около 90 %
растворе за
и удаляется
в дистиллир
отмоки обв
творе NaCl
шение водн
более равн

Длите
вычайно р

А. А.
тяжелого
диках, пр
следующи
и шорно-с
шивного
вают в го

Основные моменты отмоки мокросоленого сырья связаны с вопросами удаления соли (степени и скорости удаления) и развития жизнедеятельности бактерий.

Общепризнано, что соль должна быть удалена из шкуры возможно полнее. Шкура, отмоченная в солевых растворах, вследствие нажирающего действия соли более упруга, чем шкура, отмоченная в чистой воде, а так как признаком окончания отмоки является мягкость обрабатываемого сырья, то такая шкура производит впечатление недостаточно обводненной. Нажор ее в зольнике будет хотя и больше, но разделение волокнистой структуры меньше. Так как с процессом зольения в большинстве случаев связывают разделение волокнистой структуры коллагена, то эффект действия зольника не будет соответствовать ожидаемому. На основании этого следует признать необходимым требование возможно полного удаления соли.

Считается также необходимым, чтобы соль была удалена как можно скорее, хотя ее присутствие в отмочной воде и задерживает рост бактерий. Основанием для такого требования является предположение, что соль действует растворяюще на гольевое вещество. Однако такое предположение ничем не доказано. При отмоке в растворе NaCl происходит значительное удаление неколлагеновых белковых веществ, что увеличивает весовой выход готовой кожи растительного дубления.

Таким образом, соль должна быть удалена полно, но не быстро. Чтобы это выполнить на практике, желательно заканчивать отмоку мокросоленого сырья во вращающемся аппарате со сменой воды. Это наше положение подтверждается данными работы инженера Б. И. Грилихеса [3]. Им установлено, что при отмоке мокросоленого опойка в дистиллированной воде в течение 2 час. поглощается около 90% воды и удаляется из шкуры 80% соли. В 1 М солевом растворе за это же время поглощение воды составляет лишь 76% и удаляется соли из шкуры 44,9%. После отмоки в течение 42 час. в дистиллированной воде, смены воды и дополнительной 2-часовой отмоки обводненность шкур равна 283%. При отмоке в 1 М растворе NaCl в течение 42 час. и затем 2 часа в чистой воде поглощение воды равно 291,9%. Обводнение в солевом растворе идет более равномерно.

Длительность отмоки мокросоленого сырья и режимы ее чрезвычайно разнообразны.

А. А. Завадский [2] определяет продолжительность отмоки тяжелого сырья в 2—3 дня с 3—4-кратной сменой воды. В методах, применяемых на кожевенных заводах, предусматривается следующий режим отмоки мокросоленого сырья для юфти обувной и шорно-седельной, подошвенной кожи винтового, рантового, прошивного крепления и шорно-седельных товаров: сырье забрасывают в горловой барабан и промывают при непрерывном вращении

его в течение 20—30 мин. в проточной воде. Расход воды — около 500 % по парному весу, температура 10—22°.

Допускается проведение промывки мокросоленого сырья в баркасах или латных рамных барабанах и контейнерах при следующем режиме: сырье забрасывают в чистую воду (для баркасов и латных барабанов ж. к. = 1,5—3, для рамных 3—4,5, контейнеров — 2,5—3) и обрабатывают при непрерывном вращении 1½—2½ часа; после промывки шкуры мездрят на машинах ММ-3 или ММ-4 (сырье с мясокомбината, мездренное перед засолом, на кожевенных заводах не мездрят).

В зависимости от имеющейся аппаратуры отмоку проводят либо в баркасах, латных, рамных и подвесных барабанах и контейнерах, либо в чанах, или же комбинированно в чанах и барабанах. При этом длительность отмоки в барабанах устанавливается эквивалентной ~ 75 % длительности ее в чанах при соответствующей температуре. Жидкостный коэффициент для чанов 3—4,5, для латных барабанов 2,5—3, для подвесных барабанов 1,8—2, баркасов 1,5—3, контейнеров 2,5—4,5. Смену воды производят на другие сутки (для чанов переборка в свежую воду; при отмоке в чанах шкуры завешивают на крючках). Температура отмочной воды 12—22°. Сроки обработки: для чанов 36—48 час., для баркаса и барабанов (за исключением подвесного) — 24—36 час., для подвесного барабана — 18—24 часа.

При отмоке в чанах во вторую отмочную воду перед завеской шкур добавляют 0,5—0,8 % (от парного веса) сернистого натрия; при отмоке в барабанах и баркасах сернистый натрий в таком же количестве вводят за 8 час. до конца отмоки.

Проведенные в ЦНИКП опыты ускорения процесса отмоки повышением температуры воды до 25° показали, что можно сократить продолжительность ее до 24 час., а, как видно из практики отдельных кожевенных заводов, этот срок может быть сокращен еще больше.

Отмока мелких шкур (опоек, выросток, полукожник, козлиная) проводится по следующей методике: 1) промывка в баркасе или подвесном барабане при жидкостном коэффициенте в баркасе — 3, в барабане 2—2,5 и температуре 16—22°; продолжительность в баркасе 1—2 часа, в барабане 25—30 мин. при непрерывном вращении; мездрение на машине ММ-2 и ММ-И; 3) строжка в ротков опойка и выростка на строгальной машине; 4) отмока в баркасе при жидкостном коэффициенте 3, температуре 16—22°, продолжительности 8—12 час. (в зависимости от плотности сырья); при отмоке в чане длительность операции увеличивается до 14—18 час.

При экспресс-методе, предложенном инж. Фейгиным для мелких кож, операция отмоки выполняется согласно следующему режиму. Для быстрого удаления первой загрязненной воды первую фазу отмоки проводят при температуре 18° в баркасе

или барабане
ностью сливаю
в теплой воде
зависимости от
указанной тем
альбумины и
шкур; треть
не 2—3 час.
18—20° для с
Вторую
рием в колич
в качестве о
= 10—10,5).
сырья показ

Посл
внести в
1. Те
сроках о
2. Д
бенно пр
менять к
рН воде
3. С
сухого —
От
преснос
значени
предст
ведени
тельно
ные б
П
кость
Г
лого
и де

или барабане в течение 15—20 мин., после чего жидкость полностью сливают; в той же посуде проводят вторую фазу отмоки в теплой воде при температуре 34—35°; продолжительность — в зависимости от вида сырья и аппаратуры — от 45 мин. до 2 час.; при указанной температуре отмочной жидкости быстро растворяются альбумины и глобулины и происходит равномерное обводнение шкуры; третья фаза отмоки — окончательная — проводится в течение 2—3 час. в баркасе или полчаса в барабане при температуре 18—20° для охлаждения сырья.

Вторую отмочную ванну (теплую) обостряют сернистым натрием в количестве 0,4—0,5 г/л (рН = 10,3—10,6); для третьей воды в качестве обострителя применяют 0,5 г/л гашеной извести (рН = 10—10,5). Общая продолжительность отмоки разных видов сырья показана в табл. 26 (в часах).

Таблица 26

Вид сырья	Баркас	Барабан
Опоек и мелкий выросток . .	5,5	2,5
Крупный выросток и полужошник	6	3—3,5
Козлина	3,5	1,5

После проверки описанной методики ЦНИКП предлагает внести в нее следующие изменения и коррективы:

1. Температуру отмочной воды установить в 30° при тех же сроках обработки.

2. Для прекращения развития бактериального процесса, особенно при отмоке пресносухого сырья, в качестве антисептика применять кремнефтористый натрий в количестве до 0,7 г/л; при этом рН воды должен быть не выше 6.

3. Отмоку мокросоленого сырья проводить в баркасах, пресносухого — в чанах и баркасах.

Отмока пресносухого и сухосоленого сырья. Для получения из пресносухих шкур кож хорошего качества отмока имеет решающее значение. В то же время проведение отмоки пресносухого сырья представляет громадные трудности, связанные с тем, что для приведения шкуры в состояние, близкое к парному, требуется значительное время, в течение которого шкура может получить серьезные бактериальные повреждения.

Процесс отмоки сухосоленых шкур протекает с большей легкостью, чем шкур пресносухих, благодаря меньшей потере влаги.

Проф. А. А. Завадский считает нормальным срок отмоки тяжелого пресносухого сырья 7—8 дней при двух валяниях в барабане и двух разбивках тупиком на колоде. Сокращения этого срока

можно достигнуть обостренной отмокой в течение первых трех дней (1 кг NaOH на 1 м³ воды).

Нормативами основных методик предусматривается следующий порядок операций для отмоки тяжелого пресносухого и сухосоленого сырья: 1) заброска шкур в пустой чан и заливка воды (жидкостный коэффициент, считая на парной вес, 3,5—4,5) температуры 18—20°; срок обработки 24—28 час. со сменой воды через 24 часа; 2) промывка в горловом барабане от 45 мин. до 2 час. 30 мин. с расходом воды температуры 10—22° около 500% от парного веса либо в латном или подвесном барабане в течение 1—2 час. (жидкостный коэффициент 2,5—4,5, температура 10—22°); 3) обработка в чане во второй воде при жидкостном коэффициенте 3,5—4,5 и температуре 18—22° в течение 24—48 час. с добавлением 0,5 г/л сернистого натрия. Отмока сухосоленого сырья сокращается на 20—24 часа.

Далее пресносухое и сухосоленое сырье проходит отмоку по схеме мокросоленого сырья.

В зависимости от состояния сырья, особенно в летнее время, применяется антисептик кремнефтористый натрий — 0,7 г/л или бисульфит натрия — до 1 г/л.

Отмока мелкого сырья производится следующим образом: 1) первая отмока взброс в чане в свежей воде при жидкостном коэффициенте 3,5—4, температуре 18—25°; продолжительность 12—16 час.; 2) разбивка в барабане или в баркасе при жидкостном коэффициенте: в барабане — 2, в баркасе — 2,5; температура 16—22°, продолжительность: в барабане 25—30 мин., в баркасе 45—60 мин.; 3) размездривание шкур на машине и заброска в свежую воду.

Дальнейшие операции те же, что и для мокросоленого сырья, причем длительность второй отмоки увеличивается до 36—48 час.

В начале 1936 г. инж. Е. И. Малкиман провел ряд удачных опытов отмоки с применением чередующихся разрежения и давления. Разработанный на основе этих опытов и проведенный в заводском масштабе режим работы с применением деревянного барабана позволил значительно ускорить процесс отмоки, доведя его для мокросоленого выростка до 4 час. и для пресносухих свиных шкур (сырье, особенно трудно поддающееся размачиванию) до 17 час.

Инж. Фейгин разработал следующий экспресс-метод отмоки пресносухого опойка и выростка; отмока в первой воде проводится в чане при температуре 35° в течение 2 час. с обострителем Na₂S (0,5 г/л); во второй воде отмока проводится в барабане при температуре 18° с Na₂S в количестве 0,5 г/л в течение 1 час. 30 мин. при вращении; затем после механических операций следует отмока в третьей воде с Na₂S (0,5 г/л) в баркасе при температуре 35° в течение 1 час. 30 мин. (при вращении); отмока в четвертой воде проводится в барабане при тем-

температуре 18° с добавлением 0,5 г/л; продолжительность отмоки в барабане и 3 часа. Отмока козлятины в течение 35° в течение второй воды — операция; температура в баркасе с добавлением жидкости — 2 часа. Как видно, требуется пересмотра.

Кроме контроля температуры воды, поступающих в отмоку, является проведение

В настоящем контроле готовности номерного обвешивания лептическим способом следующего на

Контроль в определении чистоты соды разрушения

Назначение системы эпидемиологической или ф

Способ на дерму мазью по бахтарм той извест

В пор системы э

цевание

золени

намаз

След

которое

первую температуру 18° с добавлением в отмочную воду CaO в количестве 0,5 г/л; продолжительность отмоки 6 час.: 3 часа при вращении барабана и 3 часа без вращения. Общая продолжительность отмоки 11 час.

Отмока козлины в первой воде проводится в чане при температуре 35° в течение 2 час. 30 мин. с обострителем Na_2S (0,5 г/л); во второй воде — в баркасе с CaO (0,5 г/л) после механических операций; температура отмочной жидкости 35°; вращение лопастей баркаса сначала в течение одного часа; затем после охлаждения жидкости до 18° еще 4 часа, далее отмока без вращения лопастей — 2 часа. Общая продолжительность отмоки 10 час.

Как видно, описанный экспресс-метод отмоки сложен и требует пересмотра.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ОТМОКИ

Кроме контроля основных показателей режима отмоки (температура воды, жидкостный коэффициент, состояние шкур, поступающих в отмоку), основным моментом контроля этого процесса является проверка готовности шкур и состояние отмочной воды.

В настоящее время нет еще объективных и быстрых методов контроля готовности шкуры в отмоке (достаточно полного и равномерного обводнения), поэтому ее обычно устанавливают органолептическим определением мягкости шкуры, что требует соответствующего навыка от цехового мастера.

Контроль отмочной воды в процессе отмоки заключается в определении количества белковых веществ по Кьельдалю. Значительное содержание их в отмочной воде служит показателем разрушения шкуры.

2. ОБЕЗВОЛАШИВАНИЕ

Назначение операции обезволашивания — отделение дермы от системы эпидермиса. Она состоит из предварительной химической или ферментативной обработки шкуры и механического удаления эпидермиса и волоса.

Способы обезволашивания в порядке возрастающего действия на дерму могут быть расположены в следующий ряд: швицевание / намазь по лицу / ферментативный / кислотный / намазь по бахтарме / золение в обостренном зольнике / золение в чистой извести.

В порядке возрастающего действия на волос — ценную часть системы эпидермиса — эти способы можно расположить так: швицевание / намазь по бахтарме / ферментативный / кислотный / золение в чистой извести / золение в обостренном зольнике / намазь по лицу.

Следует отметить, что эти сравнения относятся ко времени, которое необходимо, чтобы волос мог быть легко удален со шкуры.

Механизм обезволашивания заключается в распадении под действием реагентов белков протоплазмы, находящихся в волосяных луковицах, и белков слизистого слоя эпидермиса, обуславливающих связь волоса и эпидермиса с дермой.

Механическое удаление системы эпидермиса, называемое иногда «дернением», производится на волососгонных машинах, вручную на колодах или в случае разрушения волоса — простой промывкой в барабанах.

Наибольшее распространение для сгонки со шкур волоса получили валичные машины ММ-2 (малые), ММ-3 и ММ-4 (большие). Это обычные мездрильные машины с измененной конструкцией и другим числом оборотов ножевого вала (см. рис. 74 на стр. 278). Они отличаются от мездрильных машин меньшим количеством ножей на валу (по 5—8 левых и правых) для увеличения расстояния между ножами, чтобы они не забивались волосом; меньшей скоростью вращения ножевого вала (3—6 м/сек, что соответствует 300—600 об/мин.) во избежание разбрасывания волоса и повреждения лица кожи.

Снятый со шкур волос обычно направляется по наклонному шитку в приемники. Для этого целесообразно устанавливать ленточный транспортер. Подробные данные об этих машинах приводятся в книге М. М. Майзеля и др. [4].

Правила регулировки, ухода, смазки и техники безопасности для валичных волососгонных машин те же, что и для мездрильных.

На ленинградском кожевенном заводе имени Радищева сделана попытка приспособить большие мездрильные машины ММ-4 для одновременной сгонки шерсти и мездрения крупных шкур. Это схематически изображено далее на рис. 79 (см. стр. 281). Недостатком такого совмещения является смешение шерсти и мездры. Для устранения этого недостатка требуется некоторое изменение конструкции машины.

Достигнутая в настоящее время производительность волососгонных машин составляет 80 тяжелых и 300 легких шкур в час. Выход заводской шерсти (в кг), получаемой с одной штуки сырья крупного рогатого скота тяжелых развесов, 0,58—1,03, в зависимости от породы, развеса и времени убоя; легких развесов (бычок, полужонок) — 0,5—0,77; опойка и выростка — 0,16—0,3; овчины — 0,1 (голяк) и 0,7 (старика тяжелая); козлины — 0,2—0,5; конины — 0,81—1,26 и жеребка с выметкой 0,16—0,3.

Рассмотрим различные способы обезволашивания.

ШВИЦЕВАНИЕ

Швицевание применялось в случаях, если требовалось минимально изменить дерму или волос, в частности, при выделке неко-

торых типов под-
съемке волос с ц-
Процесс осно-
другие в усло-
дствие действу-
чередь сумки. Б-
досной со своей
аммиак со своей
При швицев-
температура, пр-
жесса и опаснос-
причиной того,
Союзе не прим-
В условиях
изводства знач-
швивания вмести-
что и предлож-
и В. Т. Бабаки

НАМ

Процесс
смеси сернист
образного сос

Намазь г
разом подош
шалась).

В СССР
волашивание
шерсть, явля
ленности.

Фермен
ствии проте
рительную

В каче
поджелудо
огузае и А

С цел
ления его
Na₂SO₄, M

Пред
волокну

зистого с
общую по
ным груп

которых типов подошвенной кожи (подошва кислого дубления) или сьемке волос с ценных видов овчин.

Процесс основан на том, что бактерии шкуры *Proteus vulgaris* и другие в условиях, не препятствующих их развитию, в первую очередь действуют на белки слизистого слоя и белки оболочек волосяной сумки. Выделяющийся при этом в значительном количестве аммиак со своей стороны ускоряет процесс обезволашивания.

При швицевании шкура теряет в весе и тем больше, чем выше температура, при которой ведется процесс. Длительность процесса и опасность бактериального повреждения шкуры являются причиной того, что швицевание в настоящее время в Советском Союзе не применяется.

В условиях современного социалистического кожевенного производства значительно целесообразнее использовать для обезволашивания вместо микробиологических процессов ферментативные, что и предложено советскими исследователями А. С. Симской [5] и В. Т. Бабакиной [6] и др.

НАМАЗЬ ПО ЛИЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ШЕРСТИ

Процесс состоит в нанесении на шерстную сторону шкуры смеси сернистого натрия с известью, разбавленной водой до кашеобразного состояния.

Намазь по лицу применялась для крупных кож (главным образом подошвенных); при этом вся шерсть уничтожалась (разрушалась).

В СССР в настоящее время этот метод не применяется. Обезволашивание производят способами, при которых сохраняется шерсть, являющаяся ценным сырьем для других отраслей промышленности.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ СПОСОБЫ

Ферментативные способы обезволашивания основаны на действии протеолитических ферментов на шкуру, прошедшую предварительную щелочную обработку.

В качестве действующих ферментов применяются ферменты поджелудочной железы (трипсин), ферменты плесени *Aspergillus oryzae* и *Aspergillus niger* и др.

С целью ослабления действия фермента как мягчителя и усиления его обезволашивающего действия применяют ряд веществ: Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CH_3OH , $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

Предварительная щелочная обработка вызывает разделение волокнистой структуры шкуры, расщепляет коллаген, белки слизистого слоя и белки оболочек волосяных сумок; это увеличивает общую поверхность дермы и облегчает доступ ферментов к активным группам этих белков.

Действие ферментов на белки слизистого слоя и белки оболочек волосных сумок всесторонне не изучалось. По аналогии с действием ферментов на коллаген можно предположить, что ферменты, присоединяясь к свободным активным группам этих белков, оказывают каталитическое действие на гидролиз пептидных связей в главных цепях (трипсин), а также катализируют гидролиз связей между главными цепями (*Aspergillus oryzae*).

В ЦНИКП разработаны препарат оризон и следующая методика его применения для обезволашивания козлины: после отмоки и мездрения шкуры обрабатывают в известковой ванне (7—8 г/л СаО) в течение 16—18 час. при температуре 18—20°; затем тщательно отмывают от извести и обезволивают сернокислым аммонием (1% от веса шкур) до pH = 8,5—9,0; обезволенные шкуры обрабатывают в ферментативной ванне при 36—37° в течение 6—7 час.; обработку проводят в баркасе при вращении (первые два часа).

По указаниям авторов ферментативных способов обезволашивания, их преимущество заключается в меньшем разрыхляющем действии на коллаген применяемых препаратов, что особенно заметно на рыхлых частях шкуры. Кроме того, они дают возможность отказаться от операции намази, вредной в санитарно-гигиеническом отношении, требующей большой площади и загрязняющей цех. Однако длительность обработки и недостаточно хорошее качество кожи требуют улучшения ферментативных методов обезволашивания.

ОБЕЗВОЛАШИВАНИЕ КИСЛОТАМИ

Единственным видом кислотного обезволашивания на практике является обработка шкур хлебными киселями. При этом обезволашивающее действие оказывают не только образующиеся при брожении киселей органические кислоты, но и растительные протеазы, содержащиеся в отрубях.

Длительность и сложность процесса, необходимость применения муки — пищевого продукта — и негигиеничность этого способа послужили причиной того, что обезволашивание киселями не применяется в настоящее время в СССР.

НАМАЗЬ ПО БАХТАРМЕ

Для ускорения процесса обезволашивания в намазной смеси применяют большое количество сернистых соединений. Если одновременно необходимо сохранить волос, смесь наносят не по лицевой стороне шкуры, а по бахтарме.

Операция выполняется на машине Каплинского или вручную мочальными щетками. Применением машины Каплинского полностью решается вопрос механизации намази при условии механиз-

ческой укладки
портер или дру
Состав нама
150 г/л, в завис
Намазанны
завешивают сту
в штабели выс
производится с
SH- и OH
лизуют обусло
белки слизисто
отметить, что
ное разрыхля
шением концен
нижением кон
намазью.

Применен
предохраняющ
номерность де
ство волоса
бующую затр

Золение
ываемым из
нистого натр
является од
венного про
дящие при
тяжении вс

Действ
ослабления
быть опре
локнистых
нениями к
нистой стр
В рез
микростру
вает, что
проникно
структур
щее знач

ческой укладки или завески намазанных шкур на специальный транспортер или другой механизм, уносящий их по выходе из машины. Состав намази: Na_2S — от 35 до 75 г/л, CaO — от 140 до 150 г/л, в зависимости от вида сырья.

Намазанные шкуры складывают пополам шерстью внутрь и навешивают ступенеобразно на шесты. Допускается укладка шкур в штабели высотой не более 0,4 м. Через 5—14 час. пролежки производится сгонка шерсти.

SH' - и OH' -ионы диффундируют через ткань дермы и гидролизуют обуславливающие связь эпидермиса и волоса с дермой белки слизистого слоя и оболочек волосяных сумок. Необходимо отметить, что смесь сернистого натрия с известью оказывает сильное разрыхляющее действие на коллаген дермы, которое с повышением концентрации Na_2S увеличивается. С другой стороны, с понижением концентрации Na_2S увеличивается нажор, производимый намазью.

Применение для снятия шерсти бритльной машины (с гребенкой, предохраняющей дерму от порезов) позволяет устранить неравномерность действия намази на структуру дермы, сохранить качество волоса и ликвидировать трудоемкую операцию намази, требующую затраты большого количества щелочных реагентов.

3. ЗОЛЕНИЕ

Золение состоит в обработке шкур суспензией извести так называемым известковым молоком, чистым, либо с добавлением сернистого натрия или соды (обостренное золение). Процесс золения является одним из основных в подготовительных операциях кожевенного производства, так как существенные изменения, происходящие при его проведении в структуре шкуры, остаются на протяжении всего дальнейшего процесса производства.

ДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ НА ШКУРУ

Действие щелочей на шкуру, помимо разобранного выше ослабления связи волоса и эпидермиса с дермой, в общем может быть определено следующими процессами: растворением межволокнистых белковых веществ; нажором дермы; химическими изменениями коллагена (разрыхление и распад); разделением волокнистой структуры дермы; омылением жиров, оставшихся в шкуре.

В результате этих процессов получается голье с определенной микроструктурой и определенного состава. Я. П. Беркман указывает, что «золение устраняет пространственные затруднения при проникновении химических агентов к поверхностям более тонких структурных элементов». Структура золеной шкуры имеет решающее значение для готовой кожи, обуславливая ее общее строение,

несмотря на изменения волокнистой структуры в процессе дубления.

Регулированием процесса зольения можно изменять такие свойства кожи, как площадь, толщину, плотность, пористость, носкость, нежность лицевого слоя, гибкость, тягучесть и т. д. Наиболее важными из перечисленных выше действий зольения на шкуру являются: химические изменения и разделение волокнистой структуры. Эти процессы протекают при прочих равных условиях в пределах одной шкуры неодинаково в разных как топографических участках, так и слоях дермы.

Удаление межволоконных белковых веществ и нажор шкуры в процессе зольения вызывают разделение волокнистой структуры шкуры (морфологическое разрыхление и увеличение поверхности).

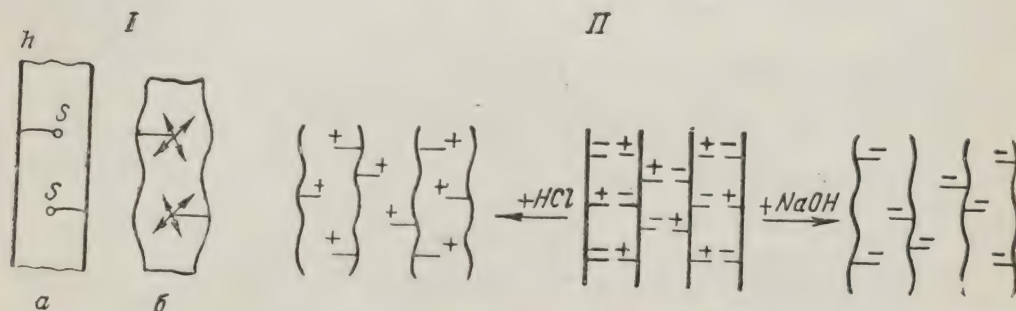


Рис. 70. Схема укорочения пучков дермы:

I — вследствие осмотического давления; *a* — в нормальном состоянии; *б* — при нажоре; *II* — вследствие электростатического отталкивания. *h* — полипептидные цепи, *S* — активные группы NH_2 или COOH

Нажор является результатом химического взаимодействия электролитов с белками шкуры. Появление упругих свойств при обводнении связано с укорочением волокна, происходящим вследствие искривления его. При этом даже тщательная промывка водой волокон, сократившихся при предварительной обработке растворами 0,5 н. NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, не дает возможности восстановить их первоначальные размеры. Укорочение волокон может быть объяснено образованием центров осмотического давления в некоторых точках по длине волокна, а также электростатическим отталкиванием вследствие подавления заряда карбоксильных групп боковых цепей при добавлении кислоты или заряда основных групп при добавлении щелочи по схеме, представленной на рис. 70.

Так как объем волокон при нажоре увеличивается, можно признать, что укорочение связано с напряжением в элементах волокон, которому должны противодействовать силы, обуславливающие связь элементов в продольном направлении. Следовательно, степень укорочения волокон, а следовательно, и увеличение их упругости (голья или шкуры) должны зависеть не только от количества

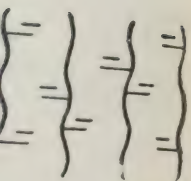
воды, поглощенной
ментов волокна;
упругость може
степень укороче
угла сплетения
Действие
сильно действу
голью упругих
Появление
детельствует о
менты — волок
продольная
Этот процесс с
ного) веществ
нами и пучкам
вые волокна.

По данны
стоят из альб
протоплазмы.
хают в воде,
обработке ще
отмоке проис
конных веще
уплотнившим
его твердой
коллагена.

Ф. И. Б
нистого калл
стадиях отм
волокне с у
шается. А т
ного веществ
кой фазы м
ляется и тв
Вообщ
легче разр
молодых, с
Степен
определена
волоконны
Разрь
стой стру
ние и рас
По да
увеличива
твор азо
отметила

процессе дуб-
яты такие свой-
ства, как эла-
стичность, проч-
ность, способность
к набуханию и
уменьшению в
объеме при обра-
ботке. Наиболее важ-
ным свойством яв-
ляется упругость
кожи, которая в пре-
делах физиологиче-
ских изменений

набор шкуры
и волоконной
структуры и увеличе-



коре; II — вслед-
ствие группы NH₂

воздействия
факторов при
длительном вслед-
ствии заживле-
нием водой
и растворен-
ными веществами
становится
необходимым
быть в неко-
торых случаях
отдаленных
групп бо-
лезней групп
70.

можно при-
вести пример
волокон, на-
ходящихся в рас-
творе, сте-
пень упру-
гости и эла-
стичности

воды, поглощенной шкурой, но и от величины сил сцепления эле-
ментов волокна; при одном и том же количестве поглощенной воды
упругость может быть разная и соответственно неодинаковая
степень укорочения; последнее же должно приводить к изменению
угла сплетения волокон.

Действие щелочей на упругость голя различно: наиболее
сильно действует NaOH, меньше Ca(OH)₂, аммиак не придает
голю упругих свойств.

Появление тонкой полосатости на коллагеновых волокнах сви-
детельствует о расщеплении их на более тонкие структурные эле-
менты — волокна и фибриллы. По данным А. В. Румянцева [7],
продольная исчерченность сохраняется и после обеззоливания.
Этот процесс связывают с растворением межволоконного (межуточ-
ного) вещества, которое заполняет все пространство между волок-
нами и пучками, и разрушением оболочек, окружающих коллагено-
вые волокна.

По данным ряда исследователей, межволоконные вещества со-
стоят из альбуминов, глобулинов, муцинов, мукоидов и белков
протоплазмы. Муцины и мукоиды, как и все сложные белки, набу-
хают в воде, кислотах и щелочах и растворяются при длительной
обработке щелочами и некоторыми солями. Очевидно уже при
отмоке происходит частичное вымывание жидкой фазы межволо-
конных веществ. А. В. Румянцев [7] считает, что оболочки являются
уплотнившимся вокруг волокна слоем межволоконного вещества,
его твердой фазой и могут быть рассмотрены как псевдокапсула
коллагена.

Ф. И. Безлер [8], изучивший контракцию в 5 н. растворе рода-
нистого калия выдернутых из шкуры пучков волокон в различных
стадиях отмоки и золени, показал, что количество перетяжек на
волокне с увеличением продолжительности процесса золени умень-
шается. А так как перетяжки являются производными межволокон-
ного вещества, необходимо признать, что при золении, кроме жид-
кой фазы межволоконного вещества, частично разрушается и уда-
ляется и твердая его фаза.

Вообще устойчивость оболочек зависит от многих условий: они
легче разрываются на волокнах из шкур взрослых животных, чем
молодых, оказывает влияние также способ консервирования и т. д.

Степень разделения волокнистой структуры шкуры может быть
определена микроскопическими методами и по количеству меж-
волоконных белковых веществ, перешедших в раствор.

Разрыхление и распад коллагена. Кроме разделения волокни-
стой структуры шкуры, в процессе золени происходит разрыхле-
ние и распад коллагена.

По данным Ю. С. Московской [9], с увеличением времени золени
увеличивается выплавляемость. При наблюдении перехода в рас-
твор азота в течение 20-дневной обработки Ю. С. Москва
отметила, что больше всего азота переходит в раствор в первые

4—5 дней, а после этого его количество составляет всего лишь 0,1% исходного коллагена.

Ю. С. Москова считает, что в первые дни в раствор переходят межволоконные вещества, а затем — только продукты распада коллагена.

Однако если рассматривать процесс расщепления коллагена протекающим в двух направлениях: распада и разрыхления, то необходимо признать, что изменение общего количества азота в растворе не может служить критерием отсутствия распада в первые дни золения. Распад может протекать, а содержание общего азота в растворе не увеличиваться. Разрыв ковалентных связей в поперечных мостиках также не должен вызывать увеличения количества общего азота. Только разрыв связей вторичных валентностей и электровалентных не может объяснить изменение коллагена при золении.

Многими исследователями установлено, что в процессе золения происходит выделение аммиака. Обычно принимают, что в белках аммиак образует амиды кислот в боковых цепях, содержащих карбоксильные группы (остатки дикарбоновых кислот). Н. В. Чернов [10] доказал, что коллаген, обработанный щелочами (следовательно, и кислотами), отличается от нативного коллагена процентным содержанием азота, и объяснил выделение аммиака при щелочной обработке шкуры в основном разрушением амидогрупп. Указанное обстоятельство еще раз подтверждает неидентичность коллагена желатине и участие азота в ковалентной связи между полипептидными цепями.

Изменение электрохимических свойств коллагена. Изменения структуры дермы при длительном золении происходят вследствие разрушения преимущественно поперечных связей; это приводит к значительному уменьшению прочности волокнистой структуры на разрыв; так как, по существу, данное явление имеет химический характер и сопровождается изменением числа и природы функциональных групп коллагена (в том числе ионогенных), оно в первую очередь отражается на электрохимических свойствах коллагена. Химически этот процесс обнаруживается по увеличению суммы кислотного и щелочного эквивалентов, изменению изоэлектрической точки коллагена и растворимости.

И. С. Шестакова в МТИЛП при исследовании влияния золения на электрохимические эквиваленты коллагена установила, что с увеличением времени золения до одного месяца кислотный эквивалент по НСI увеличивается незначительно (с 0,893 до 0,972 м-экв. на 1 г абсолютно сухого коллагена для дермы, обработанной спиртом), но резко повышается щелочной эквивалент по КОН (с 0,367 до 0,655 м-экв.). Дальнейшее золение до трех месяцев значительно увеличивает кислотный эквивалент (с 0,972 до 1,309 м-экв.) и несколько снижает щелочной (с 0,655 до 0,591 м-экв.).

По данным работы И. М. Лечицкого, проведенной в МТИЛП, с увеличением длительности золениа до 10 дней кислотная емкость дермы животной шкуры почти не изменяется и затем постепенно увеличивается с 0,882 до 1,536 м-экв. на 1 г абсолютно сухого коллагена по НСІ за 180 дней обработки.

Щелочная емкость возрастает до 30 дней золениа с 0,232 до 0,584 м-экв. на 1 г коллагена по КОН, а затем с увеличением длительности золениа до 180 дней падает до 0,538.

Возрастание суммы кислотной и щелочной емкости до 30 дней золениа происходит достаточно характерно с 1,104 до 1,343, а затем с увеличением длительности золениа замедляется. Поэтому для характеристики степени изменений коллагена в процессе золениа правильнее определять общую кислотно-щелочную емкость.

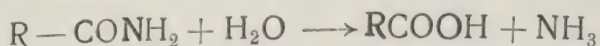
А. Н. Михайлов [11] по предполагаемому содержанию в структуре коллагена основных и дикарбоновых аминокислот определяет кислотный электрохимический эквивалент, равным 1010, что соответствует кислотной емкости 0,99 м-экв. на 1 г коллагена; щелочной эквивалент с учетом амидных групп равен 1137; это соответствует 0,88 м-экв. щелочной емкости (на 1 г коллагена). Если удалить амидный азот, то щелочная емкость должна увеличиться до 1,24.

Величины кислотной и щелочной емкости, рассчитанные А. Н. Михайловым, не совпадают с ее величинами, экспериментально определенными И. С. Шестаковой и И. М. Лечицким. Это очевидно объясняется тем, что на кислотную емкость оказывает влияние повышающееся с увеличением длительности золениа содержание золы в дерме (остающееся после нейтрализации); несоответствие же щелочной емкости говорит о том, что часть карбоксильных групп в структуре коллагена, не подвергнутого распаду, не обладает кислотными функциями.

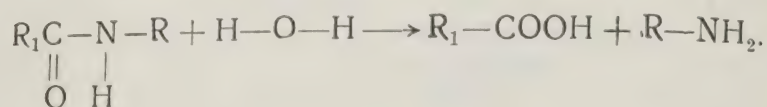
С. И. Соколов и Р. И. Фельдман [12] установили систематическое понижение изоэлектрической точки коллагена в зависимости от длительности золениа дермы полукожника от 5,45 при двухдневном золениа до 4,55 при тридцатидневном. Изоэлектрическая точка желатины, выплавленной из коллагена, соответственно изменялась от 4,34 до 3,92. Более низкая величина изоэлектрической точки выплавленной желатины по сравнению с величиной ее для исходного материала свидетельствует, что процесс выплавления дает продукт, вполне аналогичный получаемому в процессе фракционирования желатины, при котором более растворимые фракции имеют более низкую изоэлектрическую точку.

Проведенное И. М. Лечицким по методу весового набухания определение изоэлектрической точки голя различной длительности золениа показало следующее: с увеличением продолжительности золениа до 180 дней изоэлектрическая точка дермы яловки спиртоэфирной обработки сдвигается с 5,55 до 3,7. Этот сдвиг происходит вследствие изменения числа и характера ионогенных групп.

При отщеплении азота амидов кислот и распаде пептидных связей возникают новые карбоксильные и аминные группы:



и



Согласно развитой А. Г. Пасынским [13] теории изоэлектрической точки, должно произойти снижение ее величины в связи с тем, что константа диссоциации карбоксильных групп выше константы диссоциации аминокрупп. Отсюда необходимо сделать вывод, что положение изоточки для коллагена не является прочно фиксированным, а зависит от обработки его и может служить показателем степени химической деструкции коллагена: чем больше деструкция, тем ниже значение изоточки.

Таким образом, в процессе золения происходят разрыхление и распад коллагена, которые обуславливаются следующими факторами:

- 1) разрывом электровалентных связей между полипептидными цепями и водородных связей между группами CO и NH соседних полипептидных цепей;
- 2) гидролизом пептидных связей с образованием аминных и карбоксильных групп;
- 3) разрушением поперечных ковалентных связей между полипептидными цепями, вызывающим возникновение новых ионогенных групп;
- 4) разрушение амидов кислот с выделением аммиака.

В зависимости от условий обработки доминирующее значение имеет тот или иной процесс.

Степень разрыхления коллагена может быть определена выплавляемостью, выраженной выходом азота желатины в процентах от первоначального количества его в коллагене, степень распада коллагена — суммой кислотного и щелочного эквивалентов, изменением изоэлектрической точки коллагена и растворимостью его (см. гл. III).

Изменение внутренней поверхности структуры дермы. Выше указывалось, что характер волокнистой структуры кожи в основном обуславливается структурой зеленого голья; золение приводит к вскрытию поверхностей с разными свойствами и устраняет пространственные затруднения при проникновении химических и других агентов к поверхности тонких структурных элементов.

Как указывает Г. А. Арбузов [14], разделение структуры особенно в первых стадиях, наиболее важных для кожевого производства, может происходить различно и привести к вскрытию поверхностей с разными свойствами в зависимости от того, какие

связи коллагена
этом расщеплены
При золении
валентностей и
валентные связи
цепями. Это долж
ных и аминных
связывания танн
Однако, как
новых поверхн
к связыванию. Э

Для подтве
действие чисто
золения на кол
стями коллаген

Таким обра
от разных усл
состояние исхо
вого порошка
значительное
занию таннидо
степени разрь
так и от отли
ных условиях

ФА

Что каса
дующей обра
температуры
жидкостного
тельности пр

Пределы
точное конц
сырья усили
при золении
шивания со
мально зак

Природ
симости от
что отража
Так, напри
лаген (изм
кового, об

В изв
коллагена
тельно не

связи коллагена и в каком между собой соотношении будут при этом расщеплены.

При золении происходит не только разрыв связей вторичных валентностей и электровалентных, но и частично разрываются ковалентные связи в поперечных мостиках между полипептидными цепями. Это должно привести к увеличению количества карбоксильных и аминных групп, что подтверждается фактором большего связывания таннидов зеленым коллагеном, чем незеленым.

Однако, как указывает Г. А. Арбузов [14], не всегда вскрытие новых поверхностей сопровождается повышением способности к связыванию. Это объясняется различием вскрытых поверхностей.

Для подтверждения этого положения в табл. 27 сопоставлено действие чисто известкового и обостренного зольника и времени золени на количество таннидов, необратимо связанных со 100 частями коллагена (стр. 266).

Таким образом, с увеличением времени золени в зависимости от разных условий (чистоизвестковый или обостренный зольник, состояние исходного материала — голья, препарата дермы и гольевого порошка) изменяются свойства коллагена, что оказывает значительное влияние на его способность к необратимому связыванию таннидов. Количество необратимо связанных зависит как от степени разрыхления коллагена (вскрытия новых поверхностей), так и от отличительных свойств поверхностей, вскрытых при разных условиях и времени золени.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ЗОЛЕНИЯ

Что касается течения процесса золени, то оно зависит от предыдущей обработки шкур, природы щелочей, старости зольника, температуры, механических воздействий, концентрации щелочи, жидкостного коэффициента, добавок обострителей и продолжительности процесса.

Предыдущая обработка шкуры. Несвоевременное и недостаточное консервирование, а также неправильное проведение отмочки сырья усиливают бактериальный процесс и приводят к тому, что при золении получаются большие потери азота, время обезволивания сокращается и нажор образуется меньше, чем у нормально законсервированных шкур.

Природа щелочи. Состояние коллагена после золени, в зависимости от природы применяемой при этом щелочи, неодинаково, что отражается на способности коллагена к связыванию таннидов. Так, например, имеется принципиальное различие действия на коллаген (изменяется величина распада и выплавления) чистоизвесткового, обостренного и чистосернистонатриевого зольников.

В известковом растворе преобладают процессы расщепления коллагена, увеличивающие выплавление желатины при относительно незначительном изменении длины цепей — распаде.

Таблица 27

Авторы работ и год выполнения	Материал, подвергаю- щийся золению	Время золения	Состав зольника	Результат золени
Г. Поварнин и А. Аксютенков 1923 г.	Голье	12 и 24 суток	Чисто- известковый	Повышение коэффи- циента дубности по ВЕМ с 80 до 88,6 с уве- личением времени золе- ния до 12 суток; при дальнейшем увеличении с 12 до 24 суток — без изменения
Г. А. Арбузов	Измельчен- ный шпальт дермы	1; 4; 12 и 15 суток	Чисто- известковый и с обостре- нием серни- стым нат- рием	Понижение количест- ва необратимо связан- ных таннидов с 91,6 до 85,5% при увеличении времени золени с 1 до 15 суток и увеличение связывания при обостре- нии зольника
Е. Д. Каверз- нева и Ю. С. Москова, 1935 г.	Средний шпальт дермы	2; 6 и 15 суток	Чисто- известковый	Повышение количест- ва необратимо связан- ных с 52,3% при 2-су- точном золении до 60,2% при 15-суточном
А. С. Костенко, Г. А. Арбузов и Ю. С. Мо- скова, 1936 г.	Голье из чепрака парной яловки	4; 8; 12 дней	Чисто- известковый	Увеличение коэффи- циента дубности по ВЕМ с 56 до 60 при уве- личении времени золе- ния с 4 до 12 дней
		3, 12 дней	Обострен- ный	Увеличение коэффи- циента дубности по ВЕМ с 54 до 59 с повышением времени золени в обо- стренном зольнике
Пейдж и Гол- ланд, 1932 г.	Голье	4 суток; 2 и 3 мес.	Чисто- известковый	Уменьшение количе- ства необратимо связан- ных со 100 ч. коллагена с 34,6 до 29,4% и затем увеличение до 36,3% с повышением времени золени до 2 мес.; рост количества водовымы- ваемых
М. Б. Хайкина, 1946 г.	Гольевой порошок	15 суток; 1 мес. и 1 сутки; 1 мес. и 7 суток; 3 месяца; 3 месяца и 12 суток	Чисто- известковый	Количество необрати- мо связанных при уве- личении времени золени до 1 мес. и 1 суток по- стоянно; при увеличении до 1 мес. и 7 суток уве- личивается вдвое, при дальнейшем повышении времени золени — по- стоянно

В раствор
распад коллаг
Переход
весьма близки
же известково
личением для
«Старости

прошло неск
с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ н
это вещества
нения — ами
ник шкурой
сульфиды, о

При пос
накопление

Присутс
старого зол
свежего зол
обезволаши
большее ра
лы и меньш
более резко

Темпер

влияние на
обезволаши
пературы
вызывает

ние выход
коллагено

Как

ший опас
ционален

каждой т
например

при темп
невелико

нике на

Дей

ков шку
показал

шкур
из воло
туры на

ренного
в четы

Об
2 дней

Таблица 27

Результат золени

Повышение коэффициента дубности по Мс 80 до 88,6 с увеличением времени золени до 12 суток; при дальнейшем увеличении до 24 суток — без изменения

Понижение количества необратимо связанных таннидов с 91,6 до 52,3% при увеличении времени золени с 1 до 2 суток и увеличение выщелачивания при обострении зольника

Повышение количества необратимо связанных с 52,3% при 2-суточном до 60,2% при 5-суточном

Увеличение коэффициента дубности по ВЕМ до 60 при увеличении времени золени с 4 до 12 дней

Увеличение коэффициента дубности по ВЕМ с 59 с повышением времени золени в обостренном зольнике

Повышение количества необратимо связанного с 100 ч. коллагена до 29,4% и затем до 36,3% с увеличением времени до 2 мес.; рост количества водовымы-

Количество необратимых при увеличении времени золени с 1 до 7 суток по отношению к 1 суткам увеличивается вдвое, при дальнейшем повышении времени золени — по-

В растворах едкого натра и сернистого натрия увеличивается распад коллагена, связанный с укорачиванием длины цепей.

Переход белка в раствор в обостренных зольниках дает весьма близкие показатели при различных концентрациях, в чистом же известковом зольнике эти показатели выше и возрастают с увеличением длительности золени.

«Старость» зольника. В известковых зольниках, через которые прошло несколько партий сырья («старый» зольник), наряду с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ находятся продукты действия щелочи на белки шкур: это вещества типа аминокислот и продуктов их дальнейшего изменения — амины и аммиак. Большая часть аминов заносится в зольник шкурой после отмоки. Кроме того, в зольнике могут находиться сульфиды, образовавшиеся вследствие разрушения цистина.

При поступлении на завод хорошо законсервированного сырья накопление аминов в зольниках происходит очень медленно.

Присутствие перечисленных выше продуктов придает действию старого зольника особый характер, отличный от характера действия свежего зольника. Для старого зольника характерно: ускорение обезволаживания под действием аминов, аммиака и сульфидов, большее разделение коллагеновых пучков на волокна и фибриллы и меньшее набухание. Чем «старше» зольник, тем это действие более резко выражено.

Температура — это один из важнейших факторов, оказывающих влияние на процесс золени. При низкой температуре длительность обезволаживания и золени увеличивается, а с повышением температуры сокращается. Однако чрезмерное повышение температуры вызывает резкое увеличение потерь гольевого вещества и снижение выхода голья, отсюда как следствие — ослабление прочности коллагеновых волокон, появление отдушистости и т. д.

Как показала практика, температурный предел, представляющий опасность для коллагеновых волокон шкуры, обратно пропорционален времени действия зольной жидкости на шкуру. Для каждой температуры имеется свой определенный период действия: например, если шкуры положить на несколько часов в зольник при температуре 35—40°, то повреждение их будет относительно невелико, если же при этой температуре оставить шкуры в зольнике на ночь, то они превратятся в клей.

Действие насыщенного известкового раствора на распад белков шкуры и волоса при разной температуре в течение трех дней показало следующее (рис. 71): при 5° распад белков (для белков шкуры и волоса) незначителен; количество растворенного азота из волоса увеличивается вдвое при каждом повышении температуры на 10°, из дермы при температуре до 30° количество растворенного азота практически ничтожно, после 30° оно увеличивается в четыре раза, а при 40° и выше происходит полный ее распад.

Обработка дермы шкуры в известковом растворе в течение 2 дней при температуре 20 и 30° вызывает распад дермы соответ-

ственно на 1,9 и 2,4% и выплавляемость 2,75 и 2,48%. При обработке шкуры в растворе NaOH в тех же условиях распад составляет 1,65 и 1,89%, а выплавляемость 1,88 и 2,08%. Повышение температуры до 40° резко увеличивает распад: в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — до 4,56%, а в растворе NaOH — до 8,1% и соответственно выплавляемость — до 3,13 и 2,27%.

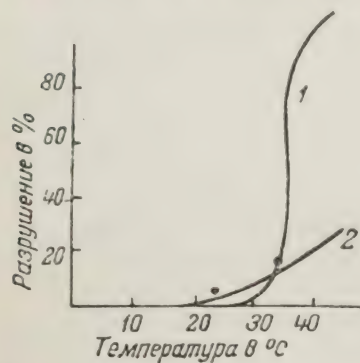


Рис. 71. Влияние температуры на разрыхление дермы и волоса в насыщенном известковом растворе:

1 — дерма; 2 — волос

Таким образом, обработка шкуры в щелочных растворах при температуре в пределах до 30° не вызывает резкого увеличения потерь белковых веществ и изменения хода процесса при условии кратковременного воздействия. Используя действие повышенной температуры в процессе зольения, можно резко ускорить проникновение щелочных растворов в глубь дермы и сократить таким образом время зольения.

При ускоренном методе зольения (при температуре 35°) наблюдается уменьшение степени раззола голя по сравнению с раззолом при обычных методах.

Это обуславливает различие в характере формирования кожи, полученной обычным и экспресс-методом. Я. П. Беркман указывает, что кожа, полученная по экспресс-методу, более лабильна в отношении площади. Это значит, что она формируется после дубления менее интенсивно и при высыхании площадь ее сокращается по сравнению с площадью кожи обычного метода; но после отделочных операций это сокращение полностью выравнивается благодаря механическим воздействиям на кожу. Следовательно, между обоими методами зольения имеется принципиальное различие, выявляющее разную степень раззола голя. Отсюда возникает важный и существенный вопрос: является ли указанное изменение свойств кожи (лабилизации) целесообразным и полезным. Экспериментальные работы, проведенные в ЦНИКП, показывают, что при правильном, ускоренном методе можно получить кожи, аналогичные козам, полученным по единой методике, в отношении не только всех физико-химических и механических показателей, но и данных опытной носки.

Механические воздействия. Поглощение извести шкурой в зольнике происходит в первые 5 дней зольения, затем наступает равновесие. За это время шкура поглощает 2,6% извести, причем около 70% этого количества в первые 36 час. обработки. Механическое перемешивание зольной жидкости и переборка шкур, загруженных в чан, выравнивают условия зольения и дают более равномерную прозоленность. При обработке сырья в баркасе или барабане пере-

порку заменяют латной. В известковом сырье в 18 час. вести в 18 час.

Однако следование аппарату для компактности микростру-

Продолжит от всех перечисленного сырья и рода зола является (при температуре 6—8 рабочим 1—2 дням; прответственно 5,5

В произв 3—4 дня при 72 час. при 2 ких кож при составляет от

С увеличением количества рас происходит

По данн зольения до 12 г/л, темп на 29%, сни желатины н азота в рас личивается

Дан казываю

5 и 2,48%. При обра-
ловиях распад состав-
2,08%. Повышение
распад: в растворе
8,1% и соответствен-
— до 3,13 и 2,27%.
м, обработка шкуры
рах при температуре
не вызывает резкого
белковых веществ и
процесса при условии
одействия. Испол-
енной температуры
можно резко уско-
щелочных раство-
и сократить таким
ния.

методом золени
35°) наблюдается
раззола голья по
и при обычных ме-

мирования кожи,
Беркман указы-
более лабильна
рмируется после
ощадь ее сокра-
того метода; но
остью выравни-
кожу. Следова-
принципиальное
голья. Отсюда
я ли указанное
зным и полез-
ДНИКП, пока-
можно получить
методике, в от-
ических пока-

шкурой в золь-
тупает равно-
причем около
Механическое
загруженных
равномерную
рабана пере-

борку заменяют вращением в них шкур, что ускоряет процесс зо-
ления. В латном барабане процесс обезволаживания тяжелого
сырья в известковом растворе при температуре 26° можно про-
вести в 18 час. при минимальных дозах сернистого натрия.

Однако следует иметь в виду, что слишком длительное вра-
щение аппаратуры оказывает вредное действие на голье (ослаб-
ляет компактность волокнистой структуры и вызывает неравномер-
ность микроструктуры кожи).

Продолжительность золени находится в прямой зависимости
от всех перечисленных выше факторов и для различных видов
сырья и рода получаемого фабриката с различной степенью раз-
зола является неодинаковой. Например, в производстве юфти
(при температуре 16—22°) длительность чанового золени равна
6—8 рабочим дням в зависимости от развеса сырья, и обжор —
1—2 дням; при баркасном золении (температура 18—22°) — соот-
ветственно 5,5—6 дней и 24—36 час.

В производстве подошвы чановое золение продолжается
3—4 дня при температуре 18—22° или в латном барабане 48—
72 час. при 20—26°, в подвесном барабане 48—60 час. Для мел-
ких кож при хромовом дублении длительность золени в баркасе
составляет от 20 до 40 час. при 18—22°.

С увеличением продолжительности золени увеличивается ко-
личество растворенного азота и образующегося аммиака, т. е.
происходит потеря гольевого вещества (табл. 28).

По данным И. М. Лечицкого, увеличение продолжительности
золени до 14 дней в известковом растворе (содержание СаО
12 г/л, температура 17°) вызывает уменьшение прочности дермы
на 29%, снижает температуру сваривания на 7,3°, повышает выход
желатины на 10,62% (от веса исходного голья) и выход общего
азота в раствор до 4,03% (от азота коллагена); нажор голья уве-
личивается с 232 до 285% и пористость с 44,86 до 62,36%.

Таблица 28

Продолжитель- ность золени	Количество (в %) азота		
	общего	некоагули- руемых	аммиака
6 час.	0,0284	0,0275	0,0069
24 "	0,0517	0,0504	0,0097
2 дня	0,0670	0,0571	0,0157
4 "	0,1282	0,1047	0,0302
8 дней	0,2292	0,1702	0,0559
15 "	0,2748	0,2190	0,0682

Данные формолового титрования выплавленной желатины по-
казывают увеличение количества титруемых групп на 6%.

А. Н. Михайлов считает, что в первые 7—8 дней зольения при температуре, не превышающей 20—22°, преобладающее значение имеет процесс растворения межволоконных веществ. При этом, независимо от состава зольника, проницаемость дермы и формирование объема увеличиваются, достигая максимума на 7—8 сутки зольения, после чего быстро снижаются.

Таким образом продолжительность зольения должна быть возможно меньшей при условии сохранения качества данного вида кожи. Это важно не только с технологической стороны, но и для повышения пропускной способности завода и производительности труда.

Концентрация щелочи. В практике кожевенных заводов для зольения применяется избыток нерастворенной извести. Считают, что этот избыток необходим для поддержания определенной щелочности известкового раствора. Щелочность уменьшается по мере поглощения шкурой раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также в результате осаждения его в виде карбоната кальция вследствие поглощения из воздуха CO_2 .

По данным Ю. С. Московской [9], чем больше избыток извести, тем меньше в первые дни зольения выход белков в раствор; при этом процент выхода белкового азота уменьшается, а выход аммиачного азота увеличивается. С увеличением времени зольения выше 6 дней действие растворов извести концентрации 5 и 10 г/л выравнивается. С повышением концентрации извести и времени зольения выход желатины из коллагена увеличивается. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при зольении установлено в 6—12 г/л.

Жидкостный коэффициент. Относительное количество зольной жидкости оказывает влияние на скорость обезволашивания и на потери гольевого вещества. Обычно соотношение веса шкуры и зольной жидкости при зольении в чанах равно 3—4, в баркасах — 2,5—3, в подвесном барабане — 2—2,5 или в латном — 2,5—3,0. Повышение жидкостного коэффициента заметного ускорения обезволашивания не дает, в то время как количество растворенного азота резко возрастает.

ОБОСТРЕННОЕ ЗОЛЕНИЕ

Обострение зольения применяют, чтобы ускорить обезволашивание или увеличить нажор (обжорный зольник). В последнем случае применяют соду, вследствие чего в силу реакции: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ нажор, вызываемый смесью NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, достигает большой величины. В дореволюционной России добавление соды широко практиковалось при выделке мостовья. Соду вводили в количестве 0,8 кг на 1 м³ зольной жидкости. В настоящее время для ускорения обезволашивания применяют главным образом сернистый натрий. Добавление сернистого натрия к суспензии извести при концентрации 0,78 г/л не

вызывает поврежд
В зольнике, обо
коллагена почт
тех же показат
нажор даже с
сильно повыша

Влияние о
данным А. А.
снижением пор
в течение 12 д
1% Na_2CO_3 , и
обострителей
и хромовых к

В специа
ходим четкого
ского (разру
отождествля
волашивания
среде. Одна
падом белко
такого отожд

Ускоряю
высоких ко
более сильн

Аппар
разна. Чан
зации пере
нены подв
мерности
ский спо
компрессо
цательно
зования

имени Те
водит ци
чанов о
насоса «
схема
ВНИТО

Из
и барак
Баркас
наших

вызывает повреждения волоса, но значительно ускоряет процесс. В зольнике, обостренном Na_2S , выход белков в раствор и распад коллагена почти не увеличиваются по сравнению с величинами тех же показателей чистоизвесткового зольника; в то же время напор даже с введением небольшого количества Na_2S (0,5—0,8 г/л) сильно повышается.

Влияние обострителей на пористость получаемого голя, по данным А. А. Пчелина и А. И. Цигельман [15], характеризуется снижением пористости голя с 61,96 при чистоизвестковом золении в течение 12 дней до 54,88 при золении в зольнике, обостренном 1% Na_2CO_3 , и до 50,66 при золении с 1% Na_2S . Это свойство обострителей используют при выработке жестких краснотубных и хромовых кож.

В специальной кожевенной литературе мы очень часто не находим четкого разграничения обезволашивающего и кератолитического (разрушающего волос) действия. Некоторые исследователи отождествляют эти процессы [11] и приписывают ускорение обезволашивания восстановительному действию сульфидов в щелочной среде. Однако, поскольку обезволашивание мы связываем с распадом белков протоплазмы, считая их отличными от кератинов, для такого отождествления никаких оснований нет.

Ускоряющее действие на обезволашивание сульфидов при невысоких концентрациях следует, по нашему мнению, объяснить более сильным влиянием их на белки протоплазмы.

АППАРАТУРА, ПРИМЕНЯЕМАЯ ПРИ ЗОЛЕНИИ

Аппаратура, применяемая при золении, чрезвычайно разнообразна. Чаны из-за медленности хода процесса и трудности механизации переборки при обработке шкур в расстил должны быть заменены подвижной аппаратурой. Для ускорения и повышения равномерности обработки шкур в чанах в завес применяют пневматический способ перемешивания жидкости сжатым воздухом от компрессорной установки. Однако ряд кожевников относится отрицательно к применению сжатого воздуха из-за возможности образования в зольнике CaCO_3 . В связи с этим на кожевном заводе имени Тельмана был сконструирован аппарат ЦПА, который производит циркуляцию жидкости с одновременным подогревом ее. Чистка чанов от осадков производится при помощи вакуум-бочки или насоса «лягушки». Устройство аппарата ЦПА и принципиальная схема вакуум-бочки приведены в материалах конференции ВНИТОлегпром по механизации кожевнного производства [16].

Из вращающихся аппаратов при золении применяют баркасы и барабаны: латные, подвесные типа дубильных и контейнеры. Баркасное золение в последнее время широко распространяется на наших кожевенных заводах.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗОЛЕНИЯ

В зависимости от преобладающего действия на шкуру зольников — обезволашивающего или нажирающего — их обычно разделяют на волососгонные и обжорные. В соответствии с этим система золений строится обычно так, что обжорный зольник с течением времени превращается в волососгонный.

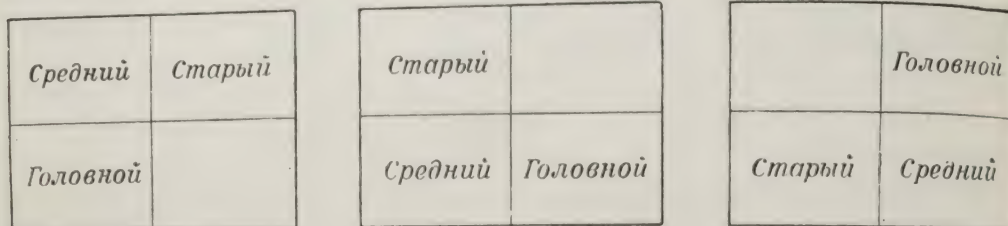


Рис. 72. Схема золений в трех чанах

Основным правилом получения стандартного голя является обработка всех партий в одинаковых условиях. Система золений должна быть построена таким образом, чтобы растворы для каждой отдельной партии всегда были идентичными. Одной из таких систем, проверенной в ЦНИКП, является следующая. Устанавливают батарею из четырех чанов, из которых три действующих и один запасной. Свежий раствор зольника составляют только для головного чана; средний и старый зольники содержат отработанные растворы, которые не подкрепляют. После выхода шкур из головного чана в него переводят шкуры из старого зольника, т.е. через чан, и из среднего, также через чан, во вновь составленный свежий раствор; таким образом создаются совершенно одинаковые условия для всех проходящих партий (рис. 72).

Характер золений (обостренное или простое), его продолжительность и детали системы зависят от цели, которую преследуют при золении, и определяются видом вырабатываемой кожи. Для тех видов, которые требуют сильного разделения микроструктуры (мостовье, замша), применяют простое золение с значительной продолжительностью; для тех же видов, которым нужно умеренное разделение микроструктуры (подошва), применяют обостренное золение с возможно меньшей продолжительностью.

Золение при выработке кожи для низа обуви и кожи для шорно-седельных изделий. Рекомендуются следующий режим: золение выполняют в латных либо подвесных барабанах, либо в чанах (в первую очередь в латных барабанах, во вторую — в подвесных), либо, наконец, комбинированно — в чанах и барабанах. Для золений в чанах применяется следующий режим: жидкостный коэффициент 3—4,5, температура 18—22°, содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — не

менее 10 г/л,
ботки 80—96
коэффициент
24—26°, соде
должительное
весных — 36

При про
вые 1 час
прерывное,
а остальное

При пр
вращения
на 50%
с доведени
вращения

При з
врасстил
щий отра
ванием ж
каждые 1
3—6 цикл

При
нается в
в латном
не менее
периоди
20-мину
ратуре
0,4—0,6
водят
ное вр
добавл
водки
выдел
золени
8—12
16—2
ранто
ном
Ca(O

кожи
водя
под
18—
1,5—

18

менее 10 г/л, Na_2S — не более 0,6 г/л и продолжительность обработки 80—96 час. Для золени в латных барабанах жидкостный коэффициент 2,5—3, в подвесных — 2—2,5, температура обработки 24—26°, содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 10 г/л и Na_2S — 0,6—0,8 г/л; продолжительность обработки в латных барабанах 48—60 час., в подвесных — 36—48 час.

При проведении процесса золени в латном барабане в первые 1 час 30 мин. применяется вращение двухстороннее, непрерывное, затем периодическое — первые 8—10 час. по 20 мин., а остальное время по 5—10 мин. через каждые 2—3 часа.

При применении подвешного барабана в первые 16—20 час. вращения процесс ведется в отработанной жидкости; затем жидкость на 50% объема барабана сливают, доливают свежей воды с доведением концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2S до нормы. Режим вращения тот же, что и для латного барабана.

При золени в чанах кожи завешивают или забрасывают вращающийся в хвостовой чан трех-четырёхчанной системы, содержащий отработанную зольную жидкость, с переборками, взбалтыванием жидкости компрессором или вручную, не реже чем через каждые 18—24 часа. Чистка зольника производится через каждые 3—6 циклопартий.

При комбинировании чанов и барабанов процесс золени начинается в латном барабане и заканчивается в чане. Обработку в латном барабане ведут при 18—22° в растворе, содержащем не менее 10 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 8—12 час. Вращение барабана периодическое (с переменной скоростью вращения по 10 мин.), затем следует 20-минутная остановка. В чанах кожи обрабатывают при температуре 18—22° и содержании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не менее 10 г/л и Na_2S 0,4—0,6 г/л в течение 72—96 час. В первые 2 часа золение проводят в отработанной жидкости от предыдущей партии, остальное время в свежей жидкости или же со сливом 50% объема и добавлением воды и подкреплением до нормы. Переборки или переделки в чанах производятся не менее одного раза в сутки. При выделке кож для рантового крепления и шорно-седельных срок золени в латном и подвешном барабанах увеличивается на 8—12 час., в чанах при комбинировании чанов с барабанами — на 16—24 часа. Кроме того, при выработке кож шорно-седельных и рантового типа применяется обжорное золение в чане при жидкостном коэффициенте 2,5—3, температуре 14—18° и содержании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не менее 10 г/л в течение 24—48 час.

Золение кожи для обувной юфти, шорно-седельной кожи и кожи для ранта (полукожника, яловки, бычка и конины) производят в чанах, баркасах, латных барабанах, контейнерах или подвесных барабанах при содержании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10 г/л, температуре 18—22°, жидкостном коэффициенте для чана 3—4, баркаса — 1,5—3, подвешного барабана — 2—2,5, латного барабана и контей-

нера — 2,5—3. Продолжительность процесса в чане 6—8 дней, в баркасе — 5,5—6 и в барабанах — 4,5—5 дней.

Свиные шкуры обрабатывают в две фазы; первая фаза проводится в чанах или баркасах в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10—12 г/л) и Na_2S (6—8 г/л); продолжительность в чане 5—6 дней, в баркасе — 3—4 дня; вторая фаза — в латных или подвесных барабанах или контейнерах в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10—12 г/л) в течение 2,5—3 дней.

При золении в подвижной аппаратуре (баркасе, барабане) применяется периодическое вращение по 5—10 мин. через каждые 3—4 часа.

Золение производится на отработанной жидкости от предыдущей партии с подкреплением известью до нормы; подкрепление рабочих растворов производится ежедневно и смена — через 3—4 цикло-партии. При золении в чанах применяются ежедневные переборки и через 1—3 суток соответственно видам сырья переводки шкур из чана в чан при трехчанной системе. При переборках шкур зольную жидкость подкрепляют до нормы гашеной известью; чистка зольников производится через 3—4 цикло-партии.

Может применяться многочанная или одночанная система золенин. Допускается комбинированное золение с сокращением его сроков в подвижной аппаратуре на одну треть продолжительности обработки в чанах. При повышении температуры выше 22° на каждые 2° длительность золенин сокращается примерно на 10%.

При выработке юфти после сгонки шерсти применяется обжорное золение в чане или баркасе при температуре 14—16° в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10 г/л) продолжительностью в чане от 24 до 48 час., в баркасе — от 24 до 36 час.

Золение при выработке хромовых опойка, выростка и полукожника производится при жидкостном коэффициенте 2,5—3 в баркасах и 3—4 в чанах. Вращение лопастей баркаса 5 мин.: при золенин опойка и выростка через 3, 8 и 13 час. и при золенин выростка среднего, тяжелого и полукожника — через 3, 9, 15 и 21 час. В случае золенин в чанах производятся две переборки: первая — через 7—8 час., вторая — через 12—16 час. Температура золенин 18—22°. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 6—8 г/л.

При обработке опойка и выростка в раствор добавляют 2,9—3 г/л Na_2S , продолжительность процесса 16—20 час. При золенин выростка среднего и тяжелого содержание Na_2S в зольной жидкости 2,5—2,7 г/л, продолжительность золенин 24—30 час., при золенин полукожника Na_2S — 1,8—2 г/л, продолжительность 30—40 час. При веденин процесса в чане принимается верхний предел продолжительности, и зольная жидкость используется для трех партий.

Золение без предварительной намази с сохранением шерсти проводится в баркасе при жидкостном коэффициенте 3—3,5, температуре 24—26° и содержании в растворе 12—17 г/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 0,7—0,8 г/л Na_2S . Продолжительность золенин опойка 30—36 час.,

выростка — 40
зления первые
каждые после
4—6 цикло-па
В приве
жены патент
И. Б. Бассом,

Экспресс
нером Фейги
фазы пример
ходит при
натрия для
дится при б
соды в коли
опойка 2,5
выростка —

Ознаком
сделать вы
мов. Для о
изводства
сокращени
процессы,
неделями,
операций
широкое о
ной обраб
мальной т
процессов
гулирующ
для его

Для
обработк
трольно-
ние пода
ножевого
вого вал

Для
необход
и сигнала
шкур, и
Все
цесс, и
облегчи
В прак
режим
ности

выростка — 40—48 час., полукожника — 48—60 час. Режим вращения первые 3 часа по 15 мин. каждый час, по 10 мин. через каждые последующие 3 часа. Зольную жидкость сливают через 4—6 цикло-партий.

В приведенных выше методиках обезволаживания шкур отражены патенты, взятые в СССР П. И. Павловичем, А. И. Сметкиным, И. Б. Бассом, Н. И. Котельниковым, С. Н. Раммом и др.

Экспресс-метод золениа мелкого сырья, разработанный инженером Фейгиным. Процесс проводят при температуре 35° в две фазы примерно одинаковой продолжительности: первая фаза проходит при незначительном нажоре с добавлением сернистого натрия для опойка 20 г/л и выростка — 3 г/л; вторая фаза проводится при большем нажоре после добавления в зольную жидкость соды в количестве 2 г/л; продолжительность золениа в барабане опойка 2,5 часа, выростка — 3,5 часа, в баркасе — опойка 5 час., выростка — 6 час. и козлины — 4—7 час.

Ознакомившись с описанными выше методиками золениа, можно сделать вывод о чрезвычайном разнообразии применяемых режимов. Для организации более совершенных методов поточного производства необходимо улучшение технологии, прежде всего — сокращение цикла отмочно-зольных операций. Конвейеризовать процессы, продолжительность которых измеряется днями и даже неделями, невозможно. Для сокращения цикла отмочно-зольных операций и улучшения технологического процесса необходимы: широкое освоение подвижной аппаратуры, замена намази жидкостной обработкой, интенсификация процессов установлением оптимальной температуры, создание большей равномерности химических процессов посредством применения материалов, автоматически регулирующих ход процесса и создающих соответствующие условия для его качественного проведения.

Для установления технологического режима механической обработки шкур и голья необходимо применять на машинах контрольно-измерительные приборы, позволяющие определять давление подающих и транспортирующих валов, мездрильных машин, ножевого вала чистительных машин, давление кольчатого и резинового валов двойной машины.

Для улучшения контроля производства и качества продукции необходимо разработать и установить автоматические регуляторы и сигнализаторы продолжительности и режима процессов обработки шкуры, голья и кожи.

Все это позволит не только улучшить технологический процесс, но и сократить цикл производства, снизить трудоемкость, облегчить условия труда и повысить использование материалов. В практической работе сегодняшнего дня необходимо пользоваться режимами, установленными Министерством легкой промышленности СССР.

КОНТРОЛЬ ЗОЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Готовность шкуры к обезволашиванию определяют органолептически — скользящим движением ногтя большого пальца по ее поверхности, слегка прижимая его. Пробу производят в шивороте шкуры. Если шкура готова, волос должен легко удаляться.

Недозол обычно определяют по характерной красноте со стороны бахтармы шкуры. Особенно важно получить нужную степень раззола голя, предназначенного для юфти. Недозол вообще вреден, и его надо избегать.

Состояние зеленого голя определяется органолептически по степени его мягкости или жесткости. Хорошо прозеленное голье должно быть упругим: при надавливании на лицевую сторону голя пальцем не должно оставаться следа.

Разработанный в ЦНИКП Г. Р. Вольпертом ферментативно-температурный метод определения прозеленности по растворению волокна и температуре сваривания является, по существу, единственным методом количественного измерения и выражения данного показателя. Метод принят и с успехом применяется рядом заводов.

Кроме контроля температуры зольника, содержания в нем $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и в случае обостренного золена — Na_2S , важно также определение содержания в зольнике азотистых веществ, которое характеризует его мягкость.

Содержание азотистых веществ, свидетельствующее о накоплении продуктов распада белков, можно определить по методу Кьельдаля; о присутствии их в зольнике судят также по разности результатов двух последовательных титрований 10 н. соляной кислотой с фенолфталеином и затем с метиловым оранжевым до появления ясного красного окрашивания. Чем больше разность результатов титрований, тем больше продуктов распада.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ ОТМОЧНО-ЗОЛЬНОГО ОТДЕЛЕНИЯ

Кроме упомянутой выше операции сгонки волоса в отмочно-зольном отделении, проводят операции мездрения, кантовки, чистки лица и в некоторых случаях двоения.

Мездрение. Первое мездрение шкур в шерсти (в процессе отмоки) производят по всей площади шкуры, без захвата пол, с последующей окантовкой краев. Второе мездрение проводят в голье, после сгонки со шкур волоса и промывки их в проточной воде с применением подвижной аппаратуры (баркас, барабан); продолжительность 20 мин. — 1 час (в зависимости от вида сырья и его назначения).

Назначение операции мездрения — отделить от дермы подкожную клетчатку, или мездру. Количество подкожной клетчатки, отделяемой при мездрении, составляет от 20 до 30% от веса парного сырья (считая на вес мездры в том состоянии, в котором она получается после операции мездрения, т.е. с содержанием 21—29% абсолютно сухого вещества). Переработкой мездры получают от 7,5 до 10% (от веса мокрой мездры) мездрового клея и от 1 до 2% мездрового сала.

Операция мездрения выполняется на мездрильных машинах. Мездрение может быть проведено и вручную тупиком на колоде.

Основной частью разнообразных мездрильных машин является быстро вращающийся вал с закрепленными на его цилиндрической поверхности спиральными (винтовыми) ножами; кроме того, мездрильные машины снабжены резиновым прижимным валом (простым в машинах для мелкого сырья и пневматическим — в машинах для крупного сырья), прижимающим шкуру к ножевому валу, и одним (в первом случае) или несколькими (во втором случае) рифлеными транспортирующими валами, служащими для вытягивания обрабатываемой шкуры из зазора между ножевым и прижимным валами (рис. 73).

Мездрение на машине производится в два приема: сначала шкуру забрасывают на подающий вал мездряной стороной вверх и после включения подающего механизма подводят и прижимают к ножевому валу прижимным валом. После мездрения половины шкуры подающий механизм выключают, шкуру вторично забрасывают необработанной частью на подающий вал и повторяют процесс, обрабатывая вторую половину.

Обычно полуфабрикат, особенно после нажора, имеет разную толщину в отдельных топографических участках; поэтому мездрильные машины конструируют не по принципу сохранения постоянной толщины срезаемого или оставляемого слоя, а так, чтобы шкура была прижата к ножевому валу с давлением, достаточным только для удаления мездры, но не для срезания дермы; процесс состоит частично в срезании, а частично в отдирании слоя мездры.

Для постоянства давления, необходимого, чтобы прижать шкуру по всей длине ножевого вала, решающее значение имеет степень упругости прижимного вала, покрытого слоем резины, деформация которой компенсирует разницу толщины отдельных уча-

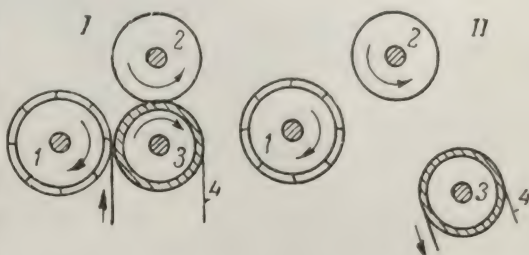


Рис. 73. Схема расположения рабочих органов машины ММ-2:

I — рабочее положение; II — нерабочее положение;
1 — ножевой вал; 2 — рифленый вал; 3 — резиновый вал; 4 — полуфабрикат

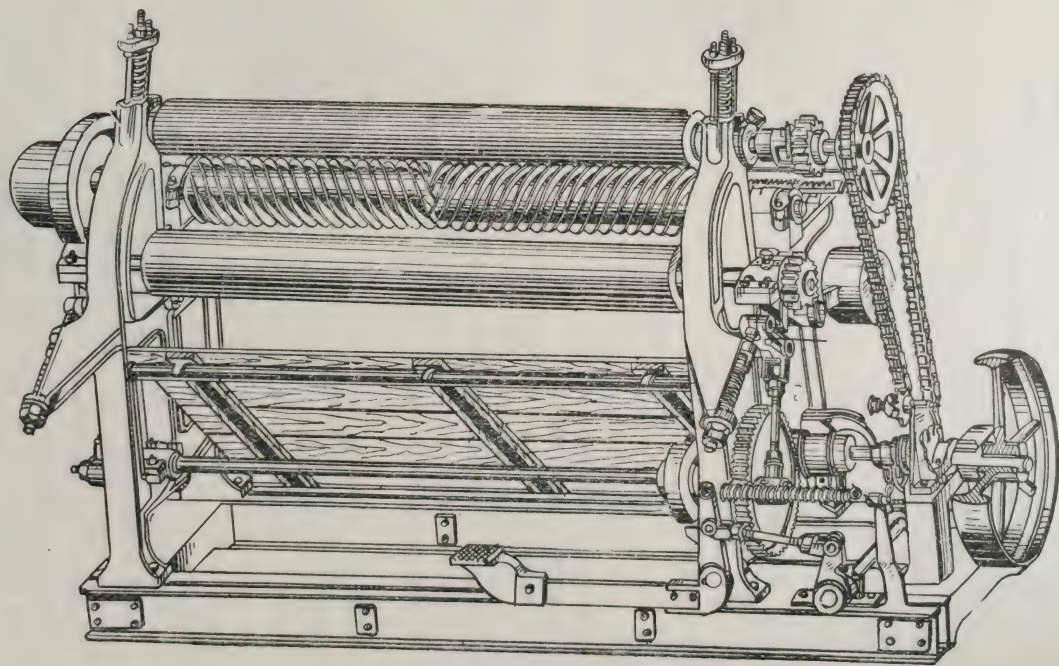


Рис. 74. Общий вид машины ММ-2 с рабочей стороны

стков шкуры. Для прижатия крупных шкур применяют пневматический вал.

На кожевенных заводах, в зависимости от развеса сырья, для мездрения применяют следующие типы машин, выпускаемых совет-

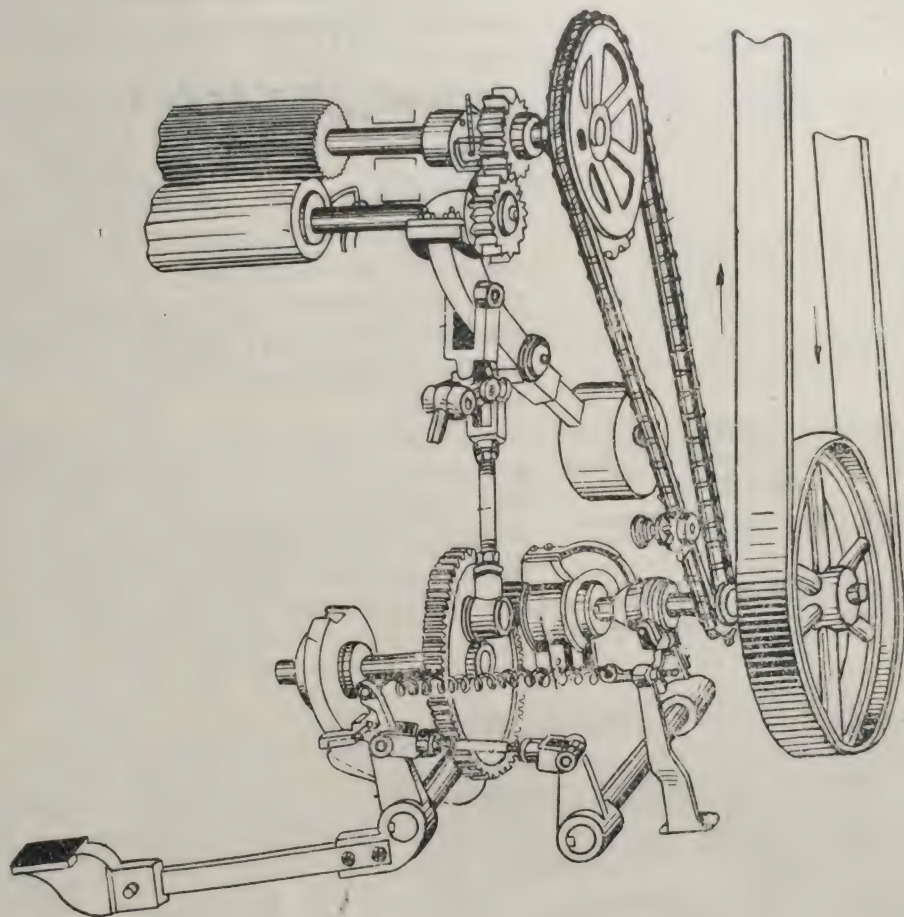


Рис. 75. Механизм подъема и опускания резинового вала машины ММ-2

скими машиностроительными заводами: ММ-2, ММ-И, ММ-3, ММ-4 и ММ-А.

Малая мездрильная машина ММ-2 киевского завода имени Артема (рис. 74 и 75) с рабочим проходом 1625 мм употребляется для мездрения мелких шкур и голя (опойка, выростка, овчины, козлины и т. д.).

Средняя мездрильная машина ММ-И с рабочим проходом 2200 мм киевского завода имени Артема предназначена для мездрения полукожника, яловки и т. д. По расположению

рабочих органов (рис. 76), конструкции отдельных механизмов и привода эта машина несколько отличается от машины ММ-2.

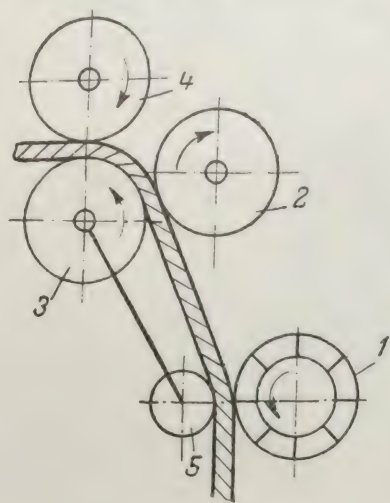


Рис. 76. Расположение рабочих органов мездрильной машины ММ-И:

1—ножевой вал; 2, 3, 4—транспортирующие валы; 5—прижимной вал

кожника; ММ-3 и ММ-4 — 600—700 яловки или бычины; 800—1000 яловки или бычины.

В 1938 г. киевский завод имени Артема выпустил мездрильную машину типа ММ-А для крупных шкур с рабочим проходом 3190 мм. По конструкции машина аналогична машине ММ-И.

Большие мездрильные машины ММ-3 и ММ-4 (рис. 77) киевского завода имени Артема отличаются одна от другой только величиной рабочего прохода (соответственно 2740 и 3200 мм) и применяются для мездрения крупных шкур (бычка, бычины, яловки). На рис. 78 показано расположение рабочих органов этой машины.

Примерная расчетная производительность за 8 час. (в штуках) мездрильных машин: ММ-2 — 1800—2000 мелких шкур; ММ-И — 1100 выростка или 800 полу-

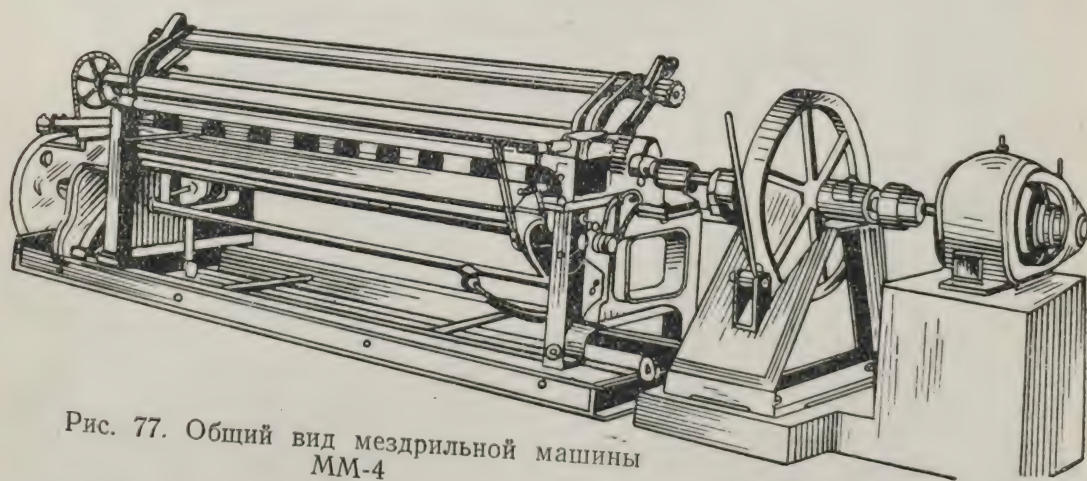


Рис. 77. Общий вид мездрильной машины ММ-4

Работниками ленинградского кожевенного завода имени Радищева тт. Мазо, Тревого и Ткачевым в конструкцию мездрильной машины типа ММ-4 внесено изменение, позволяющее одновременно выполнять на ней сгонку волоса и мездрение крупных шкур (рис. 79). К траверсе 4 прикреплен корытообразный жолоб 5. Жолоб перемещается вместе с кареткой, на которой находятся все транспортирующие и пневматические валы. При холостом ходе, когда каретка

и валы отведены в переднее положение, забрасывают шкуру шерстью вниз, располагая ее так, чтобы она находилась снаружи жолоба.

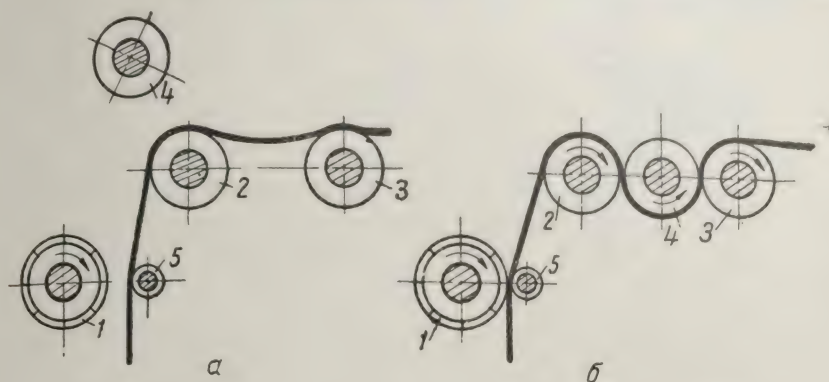


Рис. 78. Схема расположения валов мездрильной машины ММ-4: а — холостой ход; б — рабочий ход; 1 — ножевой вал; 2, 3, 4 — транспортирующие валы; 5 — пневматический вал

После включения привода каретка подводит и прижимает шкуру к ножевому валу для мездрения, причем благодаря трению шкуры о резину пневматического вала одновременно происходит сгонка шерсти. Снятая шерсть падает в жолоб 5, а мездра отводится по другому наклонному жолобу в сборник. При обработке шкура сильно поливается водой для улучшения сгонки и отвода шерсти.

Недостатком данной конструкции является частичное смешение шерсти и мездры, что может быть ликвидировано при дальнейшем усовершенствовании машины.

По предложению И. К. Квяткевича, в настоящее время приступили к постройке образца проходной мездрильной и шерстосгонной машины. Создание такой конструкции позволит полностью механизировать процесс мездрения и сгонки волоса и облегчит организацию работы в кожевенном производстве по поточной системе.

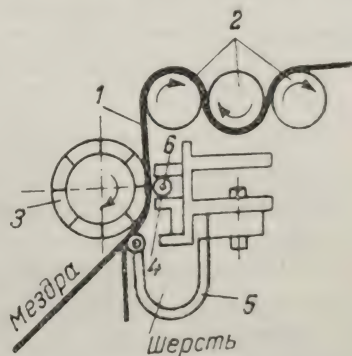


Рис. 79. Схема мездрильно-волососгонной машины: 1 — шкура; 2 — транспортирующие валы; 3 — ножевой вал; 4 — траверса; 5 — жолоб; 6 — пневматический вал

4. ЧИСТКА ЛИЦА

Назначение операции — удалить подсед, оставшийся после сгонки волоса, и частично грязь (см. обеззоливание).

Чистка лица голяя выполняется на машине типа барабанной или валичной с дополнительной обработкой его на колоде вручную, так как эффект обработки на чистильных машинах недостаточен, поскольку на машине нельзя варьировать направление обработки, а

волосяные сумки расположены наклонно в различных направлениях. При ручной работе можно варьировать направление обработки и получить таким образом желаемый эффект.

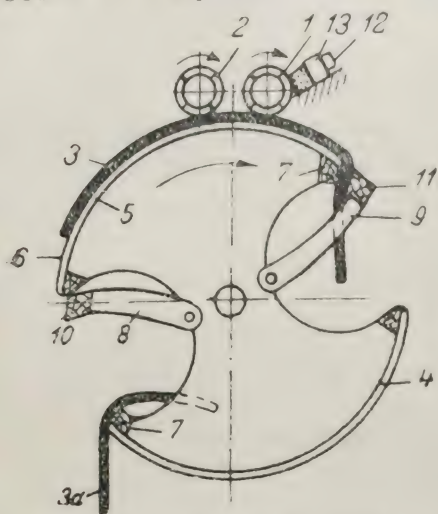


Рис. 80. Схема чистильной машины МЧА:

1 и 2 — ножовые валы; 3 и 3а — обрабатываемая шкура; 4 и 5 — полуцилиндры — стол; 6 — слой резины; 7 — деревянный брус (грань стола); 8 и 9 — рычаги; 10 и 11 — зажимные брусья; 12 — абразивный брусок; 13 — точильное приспособление

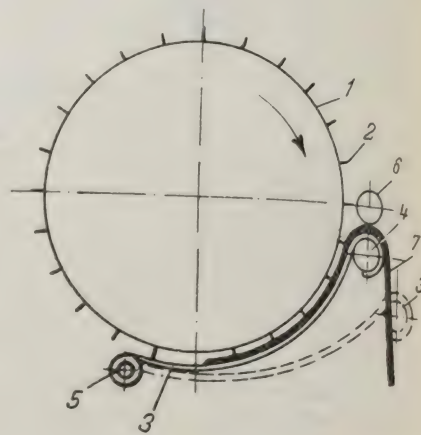


Рис. 81. Схема чистильной машины с ножевым барабаном:

1 — ножовой барабан; 2 — ножи; 3 — резиновое полотно; 4 — опорный (транспортирующий) вал; 5 — ось натяжения; 6 — прижимной вал; 7 — обрабатываемая шкура

Инструментом для ручной чистки служит тупик или коса. Недостатком ручной работы является: большая трудоемкость, возможность порчи кожи и неудовлетворительные санитарно-гигиенические условия труда.

Творческая мысль наших инженерно-технических работников и стахановцев направлена на усовершенствование чистильных машин, которое позволило бы устранить все недостатки и отказаться полностью от применения ручного труда.

На валичных чистильных машинах в отличие от волососгонных обычно устанавливают дополнительные плоские короткие ножи с еще большим шагом и углом подъема винтовой линии (до 90°). Длинные ножи служат главным образом для разглаживания и расправки полуфабриката, а короткие — для удаления остатков волос, эпидермиса и грязи.

Барабанная чистильная машина типа МЧА киевского завода имени Артема (рис. 80) и машина с эластичной опорой и ножевым барабаном (рис. 81) применяются для чистки лица мелкого голья. Существенные недостатки чистильной машины МЧА: многократность обработки голья, недостаточная надежность автоматического приспособления для зажима и удержания голья при транспортировке и обработке. Чистильная машина с ножевым барабаном проста по конструкции, легка в управлении, безопасна в обслуживании, но громоздка и занимает большую площадь.

Для чистки
(заводов: воро
линина и киев

Назначени
щине или разд
два — лицевой
Машина
в России сыно
Различаю
ножом, с нож
рывно движу
всех видов
Краснопресне

Двоильно
в кожевенно
в надвигани
ленточный с
изображенно
машины. По
для двоени
вал 5 из ко
имеющий пр

Одним
шины являе
ножа и вер
это расстоя
малом рас
может оказ
значение и
равномерн

Произв
яловки или
Двоен
верхних к
выросток,
готового т
жестких и
и тяжелом

Пере
температу
NaCl или
по плотн
в случае

Для чистки лица крупного голья применяют машины типа МШ-2 (заводов: воронежского имени Коминтерна, московского имени Калининна и киевского имени Артема).

5. ДВОЕНИЕ

Назначение операции двоения — выравнивание кожи по толщине или разделение на несколько слоев, в большинстве случаев на два — лицевой спилок и мездриной спилок.

Машина для раздваивания кожи впервые была изобретена в России сыновьями механика Утгофа в 1829 г. [18].

Различают двоильные машины трех типов: с неподвижным ножом, с ножом, движущимся возвратно-поступательно, и с непрерывно движущимся ленточным ножом. Для двоения полуфабриката всех видов применяется двоильно-ленточная машина типа МДА Краснопресненского завода (рис. 82, стр. 284).

Двоильно-ленточная машина — одна из наиболее сложных в кожевенном производстве. Общий принцип ее действия состоит в надвигании голья на движущийся в горизонтальном направлении ленточный стальной нож. Это можно уяснить при рассмотрении изображенной на рис. 83 схемы расположения рабочих органов машины. Подающие валы изготовляют: вал 6 рифленый из стали для двоения голья и из бронзы гладкий для двоения кожи; вал 5 из колец. Нажимной вал 7 предохраняет от прогиба вал 6, имеющий принудительное вращение.

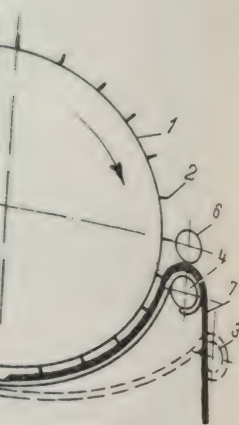
Одним из решающих условий хорошего качества работы машины является правильная установка расстояния между лезвием ножа и вертикальной линией центров подающих валов. Чем меньше это расстояние, тем лучше условия резания. Однако при слишком малом расстоянии между лезвием ножа и подающими валами нож может оказаться зажатым между спилками голья. Также большое значение имеет работа кольчатого и резинового валов, создающих равномерный нажим на слой транспортируемого голья.

Производительность машины в час составляет примерно 75 штук яловки или около 90 штук полукожника.

Двоению подвергается голье, идущее для выработки хромовых верхних кож, юфти обувной и шорно-седельной, — полукожник, выросток, яловка легкая и средняя (в соответствии с толщиной готового товара по нормам ГОСТ). При распиливании голья для жестких кож двоению подвергаются воротки шкур бугая легкого и тяжелого, хряк и шкуры морских зверей.

Перед двоением голье забрасывают в чан или баркас с водой температуры 12—15° на 8—16 час.; в воду добавляют 10—12 г/л NaCl или 0,4—1 г/л соды. Голье, выгруженное из воды, сортируют по плотности; если же оно предназначено на кожу для ранта, его в случае необходимости чепракуют. Голье для выделки шорно-се-

различных направлений
направление обра-



стильной машины
и барабаном:

2—ножи; 3—резиновые
й (транспортирующий)
я; 6—прижимной вал;
аемая шкура

или коса. Недо-
кость, возмож-
о-гигиенические

х работников и
ильных машин,
отказаться пол-

волососгонных
ороткие ножи
инии (до 90°).
кивания и рас-
статков волос,

вского завода
ой и ножевым
елкого голья.
ногократность
ического при-
нспортировке
ом проста по
живании, но

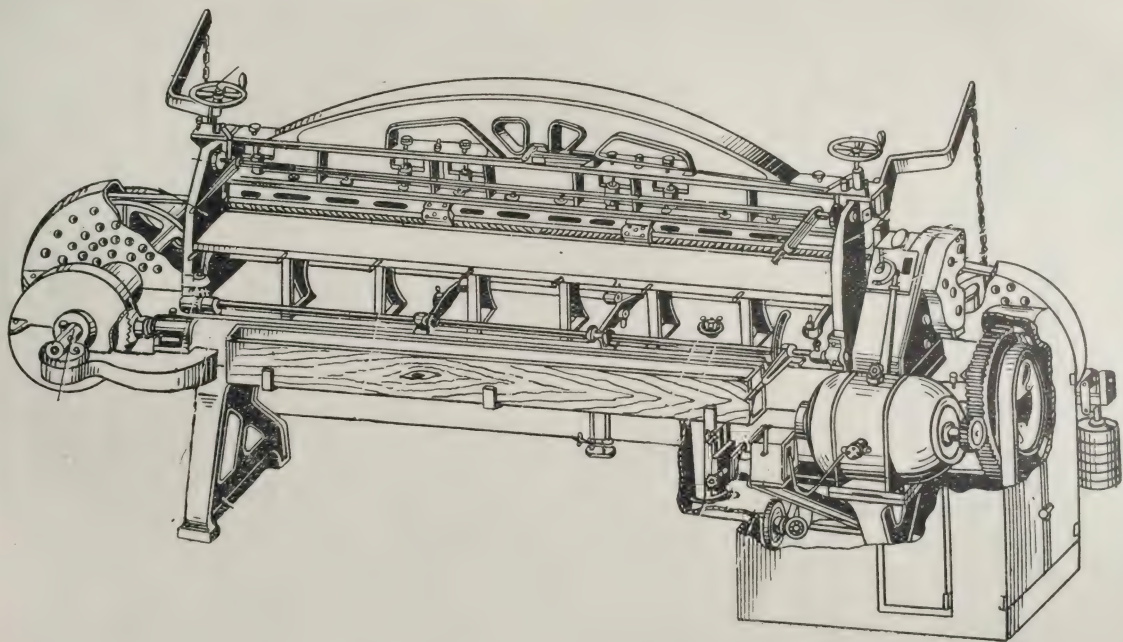


Рис. 82. Общий вид двойно-ленточной машины МДА

дальной и об
 щие огрузка
 меншей 3
 2000 мм) с х
 и жидкостям
 и в разрез
 ием В насто
 тем. Возм
 привденны
 нями о мез
 и двойны
 мож
 сти
 М. М. Май

6. Ч

При
 (подшве
 и тяжело
 дуваца)
 толь, ра
 роток и
 полняетс
 определ
 и по ни

дель
 (тра
 отх
 ний
 мин

дельной и обувной юфти и кожи для ранта распиливают при толщине огузка более 3 мм; голье с толщиной в огузочной части, меньшей 3 мм, не распиливают.

Голье (площадью выше 260 дм²) с хребтовой выпуклостью и маклаками перед распиливанием разрезают на половинки.

В настоящей книге мы считаем возможным ограничиться приведенными общими сведениями о мездрильных, чистильных и двойных машинах; подробности можно найти в книге М. М. Майзеля и др. [4].

6. ЧЕПРАКОВАНИЕ

При выработке тяжелых кож (подошвенных, ремневого чепрака и тяжелого шорно-седельного полувала) на дубление поступает голье, разделенное по топографическим участкам — на чепрак, вороток и полы. Разрезание кожи на эти части, которое обычно выполняется вручную, называют чепракованием. Для этого определяют органолептически точки изменения плотности голья и по ним намечают линию разреза, которая должна быть парал-

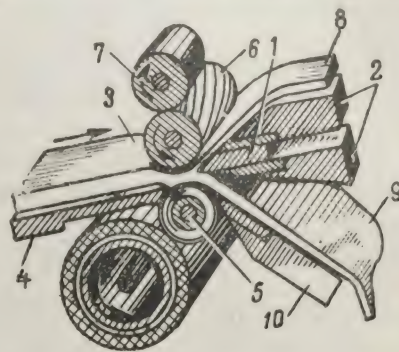


Рис. 83. Схема расположения рабочих органов двойно-ленточной машины:

1 — ленточный нож; 2 — направляющие ленточного ножа; 3 — обрабатываемый полуфабрикат; 4 — стол; 5 — кольцевой наборный вал; 6 — рифленый вал; 7 — нажимной вал; 8 — литевой спилок; 9 — мездриный спилок; 10 — плита-скребок

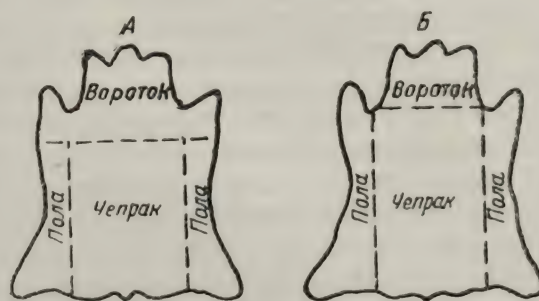


Рис. 84. Схема чепракования:

А — передние лапы при воротке; Б — передние лапы при поле

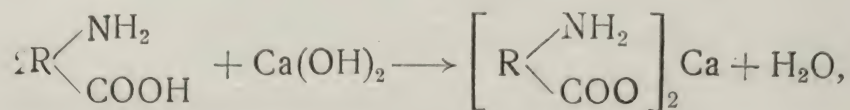
ельна хребту или составлять с линией хребта некоторый угол (трапециевидная форма).

Способы чепракования различают в зависимости от того, куда отходят передние лапы — к воротку или полам (рис. 84). Последний способ следует признать более правильным, так как, согласно микроструктуре шкуры, передние лапы ближе подходят к поле.

Средний выход чепрака для подошвенных и стелечных кож разных методов крепления составляет от 43 до 48% от веса целой штуки голя (в зависимости от вида сырья).

7. ОБЕЗЗОЛИВАНИЕ

Полуфабрикат, получившийся после операций зolenия, чистки и промывки, называемый **золенным голям**, характеризуется следующим: коллагеновые волокна в набухшем состоянии содержат солеобразно связанный Са:



Са в виде Ca(OH)_2 , капиллярно поглощенный, и Ca(OH)_2 сорбированный.

Сумки волоса сосочкового слоя содержат продукты распада белков и жиров кожи (продукты распада кератина и белков протоплазмы, известковые мыла), не удаленные при чистке. При небрежном ведении процесса зolenия и последующих операций, в случае, если золенные кожи или голяе продолжительное время находились под действием воздуха, Ca(OH)_2 , присутствующий в сосочковом слое, вследствие поглощения углекислоты из воздуха переходит в трудно растворимый CaCO_3 ; в результате на поверхности голя образуются пятна, носящие название известковых пятен. Пятна эти вызывают неравномерность окраски готового фабриката, а в красnodубной коже — садку лица. Образование известковых пятен может быть вызвано также применением при промывках золенного голя воды с большой временной жесткостью. Поэтому никогда не следует золенное голяе или кожу оставлять на воздухе, надо, по возможности, скорее приступить к обеззоливанию. Если же этой возможности не имеется, то всегда надо сбрасывать голяе в воду. При промывке водой со значительной жесткостью следует добавлять в нее небольшое количество извести.

Содержание извести в зольном голяе составляет 0,66—1% от веса водного голя (считая на СаО) или от 4—6% от веса сухого остатка. Принимая щелочную емкость 1 г кожи после зolenия равной 0,6 м-экв, легко подсчитать количество связанной извести, которое будет равно примерно 1,7% от веса сухого остатка. Для определения количества растворенной извести надо знать величину растворимости ее в воде и количество воды в голяе при щелочном нажоре, способной растворить известь. Если принять величину растворимости извести равной 1,34 г/л (при 15°) и количество воды для растворения извести равным 220 г на 100 г сухого остатка (после вычета 30 г воды гидратации), то содержание растворенной

извести в этой воде определится в 0,3% от веса сухого голья. Очевидно, значительная часть извести в голье образует адсорбционное соединение с белками или продуктами их распада.

Опыты показали, что часть солеобразно связанной извести можно отмыть водой. Между свободной известью и адсорбированной, с одной стороны, и связанной, с другой, имеется равновесие. Если посредством вымывания или нейтрализации свободной и адсорбированной извести нарушается равновесие, то часть извести, связанной солеобразно, освобождается из соединения. Опыты показывают, что процесс вымывания извести из голья, содержащего 5% CaO , может быть представлен гиперболической кривой, асимптотически приближающейся к прямой, уравнение которой $y = 1,5x$, что соответствует содержанию CaO 1,5% (рис. 85).

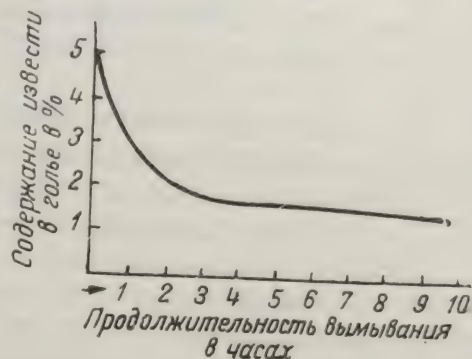


Рис. 85. Кривая вымывания извести

Если учесть, что часть солеобразно связанной извести может вымываться водой, то ее количество примерно будет соответствовать щелочной емкости коллагена, подвергнутого золенению.

Невозможность удалить полностью известь из голья промывкой водой профессор А. А. Завадский объясняет присутствием в воде бикарбонатов кальция, диффундирующих в голье и вызывающих образование CaCO_3 , который вследствие плохой растворимости не может быть удален. На трудность вымывания извести водой указывает профессор А. Н. Михайлов [11], объясняя это незначительной диссоциацией и слабой способностью к гидролизу солеобразного соединения белка с ионами кальция.

Продукты распада, находящиеся в волосяных сумках, носят название гнейста, или грязи.

Кроме продуктов распада белков и жиров, в состав грязи волосяных сумок входят минеральные вещества. Характерной особенностью «грязи» является следующее: в среде щелочной или слабокислой (рН не ниже 5) ее белковые вещества могут быть относительно легко удалены вымыванием водой или механическими операциями; при действии кислых растворов (рН ниже 5) эти вещества почти не поддаются удалению; оставаясь в дерме и затем в готовой коже, они образуют при высыхании твердую массу, препятствующую растяжению волокон, и таким образом вызывают садку лица. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в золеном голье и состояние нажора не позволяют направлять его непосредственно на дубление; в этом случае, с одной стороны, произошли бы потери дубильных веществ вследствие образования таннатов кальция при растительном дублении или гидрата окиси хрома при минеральном дублении; с другой сто-

роны, это вызвало бы образование пятен и грубость лица голья вследствие большого содержания минеральных веществ в сосочковом слое и привело бы к увеличению содержания золы в готовой коже.

Степень удаления извести из дермы определяется видом кожи. Одновременно с удалением извести происходит опадение нажора. При выработке подошвенной кожи для рантового крепления растительным дублением с предварительным хромированием голья можно не проводить обеззоливание как самостоятельную операцию, так как нейтрализация щелочных солей проходит одновременно с пикелеванием.

Процесс пикелевания проводят при обязательном контроле pH голья: пропикелеванное голье при применении бромфенола синего должно окрашиваться в разрезе в цвет, близкий к синему ($pH = 4,5-5$), а на поверхности — в зеленый ($pH = 3,6-3,8$).

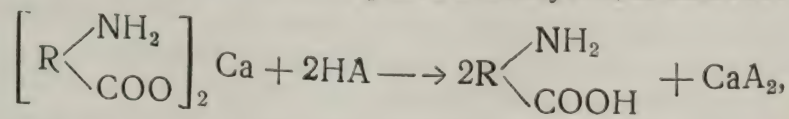
Однако в большинстве случаев обеззоливание проводят как самостоятельную операцию ввиду важности ее в технологии кожи: обеззоливание способствует получению более равномерной кислотности голья по слоям, более полному удалению из него кальциевых солей, является необходимой предварительной операцией для проведения мягчения голья, которое повышает пластичность лицевого слоя и облегчает разводку готовых кож.

Выше было сказано о равновесии в коже свободной, адсорбированной и связанной извести и о невозможности удалить всю связанную известь промыванием в воде. Поэтому практически при обеззоливании известь посредством обработки различными реагентами переводят в соединения, которые могут быть удалены промыванием. К таким реагентам относятся: кислоты минеральные и органические, кислые соли, аммонийные соли и сахара.

ОБЕЗЗОЛИВАНИЕ КИСЛОТАМИ

Сущность процесса обеззоливания иногда сводят к вопросу о способности обеззоливающей кислоты нейтрализовать связанную известь.

Профессор А. Н. Михайлов [11], исходя из теории ионного обмена, подробно разработанной в исследованиях В. Н. Никольского [19] и Е. Н. Гапона [20], считает что при нейтрализации голья после золнения происходит обмен катионов электролита на ионы кальция. Обмен ионов кальция на ионы водорода в структуре голья при нейтрализации можно изобразить следующей схемой:

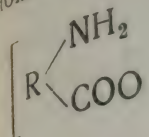


где А — анион кислоты.

При этом необходим некоторый избыток кислоты по сравнению со стехиометрическим количеством, чтобы в результате указанной

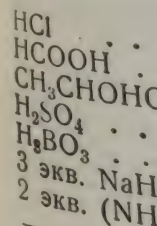
реакции могли
лоты. Для тако

кислоты, кис
имеет также
Нейтрал
можно изобр



Для это
избыток ам
Однако
сводить его
ионов каль
эффект не
применяемо
раствора).

Род кисл

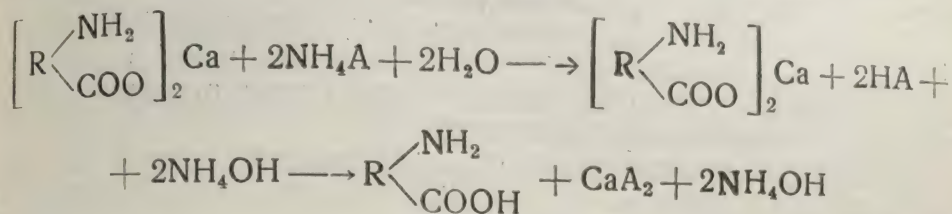


Из п
чеством
в действ
количес
образом
чество у
В п
факт, ч
ляют бо

реакции могла образоваться кальциевая соль добавленной кислоты.

Для такого ионного обмена могут быть применены различные кислоты, кислые и аммонийные соли. При этом большое значение имеет также степень диссоциации кислоты или кислой соли.

Нейтрализацию извести в структуре голья аммонийными солями можно изобразить следующей схемой:



Для этой реакции также необходимо, чтобы раствор содержал избыток аммонийной соли.

Однако процесс обеззоливания в целом является сложным и сводить его только к нейтрализации голья посредством обмена ионов кальция на ионы водорода нельзя. Как видно из табл. 29, эффект нейтрализации зависит от характера кислоты или соли, применяемой при обеззоливании (одна часть коллагена на 200 мл раствора).

Таблица 29

Род кислоты или соли	Содержание СаО в голье в мг		Количество СаО, удален- ного из колла- гена нейтра- лизацией в %	Растворимость кальциевой соли в экв. на 1 л	РК
	до нейтра- лизации	после нейтра- лизации			
HCl	3,85	1,85	51,9	7,72	1
HCOOH	3,85	1,78	53,8	2,55	3,7
CH ₃ CHONCOOH	3,85	1,73	56,0	2,65	—
H ₂ SO ₄	3,85	2,20	42,6	0,03	1
H ₃ BO ₃	3,85	2,42	37,2	0,046	9
3 экв. NaHSO ₃	3,85	2,85	26,1	0,01	5,3
2 экв. (NH ₄) ₂ SO ₄	3,85	2,15	44,1	0,03	—

Из приведенных в табл. 29 данных не видна связь между количеством удаленной извести и силой действия кислоты. Различие в действии борной и серной кислот незначительно, хотя при взятых количествах жидкости весь CaSO₄ находится в растворе; таким образом, нельзя объяснить слабой растворимостью меньшее количество удаленной извести при обеззоливании серной кислотой.

В противоречии с ролью констант диссоциации находится и тот факт, что более слабые кислоты — муравьиная и молочная — удаляют большее количество извести, чем соляная кислота. Пови-

димому, наблюдающееся различие связано с разной скоростью диффузии различных солей.

Таким образом, эффект обеззоливания зависит не только от характера кислоты или соли, но и от следующих факторов: диффузии извести из дермы во внешний раствор и нейтрализации ее реагентом; диффузии реагента внутрь дермы и образования продуктов взаимодействия с известью и белком и диффузии продукта взаимодействия с известью во внешний раствор.

С. А. Павлов и Н. А. Ометов в работе, проведенной в МТИЛП в 1939 г., установили, что анион обеззоливающих веществ влияет на химический характер голья. Отсюда нельзя рассматривать обеззоливание как простую нейтрализацию.

В процессах обеззоливания образование солей идет в двух направлениях: 1) образования соединений типа соль — белок и 2) образования солей в свободном виде.

Образование соли типа соль — белок имеет много общего с действием свободных солей на белковые вещества, но, тем не менее, получаемый эффект значительно сильнее, чем возможно в условиях действия солей таких низких концентраций, которые они имеют при обеззоливании.

Продукт взаимодействия с известью — кальциевая соль — оказывает определенное влияние на коллаген дермы: разрыхляющее и в то же время вызывающее набухание; отсюда и свойство голья после обеззоливания зависит от характера образующегося соединения соль — белок, стойкость которого в значительной мере определяется природой соли и количеством ее, остающимся в дерме.

С другой стороны, рН обеззоливающего раствора играет чрезвычайно большую роль в отношении изменения свойств грязи в волосяных сумках. Во всех случаях, когда внутри сосочкового слоя создается $\text{pH} < 5$, грязь, как указывалось выше, должна переходить в нерастворимое состояние, в результате чего может произойти садка лица.

При применении сильных минеральных кислот, как соляная и серная, очень трудно вести процесс обеззоливания так, чтобы величина рН не понижалась ниже указанного предела; поэтому небрежное выполнение обеззоливания данными кислотами приводит к садке лица.

Кроме того, наличие свободной кислоты в сосочковом слое оказывает разрыхляющее действие на коллаген; это в последующей операции мягчения может вызвать усиленное действие ферментов, что приводит к повреждению лица кожи.

Полного обеззоливания можно достигнуть только борной кислотой, не опасаясь создания низкого рН и нажора голья.

Аналогично борной кислоте должны действовать кислоты: угольная, сероводородная, синильная и фенол, но они не могут иметь практического применения вследствие вредности или высокой стоимости. Минеральные и органические кислоты обычно употреб-

ляют для неполно
зоты и ее солей
мость сульфата к
бом применения
должен быть так
в процессе обезз
я создавая соотв
его. Такие случ
аммонием и кисе
молочной кисло
создается следу

равновесие меж
нута в сторону
слабокислую р
свободной кис
госа как бы в
ходит в слабо
широко прим
(пикелем).

Из кисл
бисульфат. П
щим уравнен

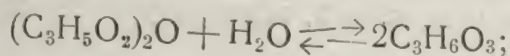
I { 1. Са
2. N

II { 1. С
2. М

III { 1.
2.
3.

При
предостор

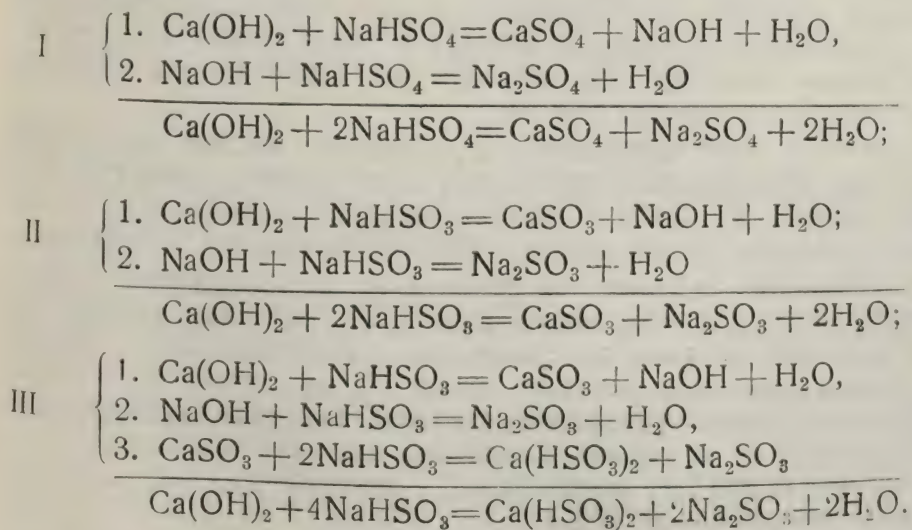
ляют для неполного обеззоливания. При использовании серной кислоты и ее солей необходимо учитывать незначительную растворимость сульфата кальция, равную при 10° 1,9 г/л. Идеальным способом применения сильных минеральных и органических кислот должен быть такой, при котором они образовывались бы постепенно в процессе обеззоливания, автоматически регулируя ход процесса и создавая соответствующие условия для качественного проведения его. Такие случаи встречаются при обеззоливании сернокислым аммонием и киселями (см. ниже), а также при работе с ангидридом молочной кислоты, при применении которого в водной среде создается следующее уравнение равновесия:



равновесие между ангидридом и свободной кислотой сильно сдвинуто в сторону ангидрида, поэтому водный раствор ангидрида имеет слабокислую реакцию. По мере расходования на обеззоливание свободной кислоты она вновь образуется из ангидрида, находящегося как бы в резерве, и таким образом процесс обеззоливания проходит в слабокислой среде. За последнее время в СССР начинает широко применяться обеззоливание кислотно-солевой смесью (пикелем).

ОБЕЗЗОЛИВАНИЕ КИСЛЫМИ СОЛЯМИ

Из кислых солей для обеззоливания применяют бисульфит и бисульфат. При этом реакция нейтрализации проходит по следующим уравнениям:



При применении бисульфата необходимо соблюдать такие же предосторожности, как и при работе с кислотами, так как вторая

константа диссоциации серной кислоты имеет значительную величину ($2,4 \cdot 10^{-2}$).

При работе с бисульфитом также надо быть осторожным, так как он часто имеет свободную сернистую кислоту, которая может вызывать большой нажор.

Обычный расход бисульфита составляет 5% (технического — 40%) от веса голя, что отвечает уравнению II. Так как CaSO_3 хуже растворяется в воде, чем $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, то при такой дозировке необходима хорошая промывка голя водой для получения кожи с нормальным содержанием золы. Практически обеззоливание бисульфитом голя для кож тяжелых видов следует выполнять в подвесном барабане при ж. к. = 1, температуре 22—25°, продолжительности процесса 4—5 час.

При выработке юфти операцию обеззоливания проводят в баркасах при ж. к. = 4,5—5 и температуре 25—30°, с расходом бисульфита (считая на технический) 3—5% от веса голя.

ОБЕЗЗОЛИВАНИЕ АММОНИЙНЫМИ СОЛЯМИ

Применение аммонийных солей для обеззоливания основано на реакции, приведенной на стр. 289.

Преимуществом применения аммонийных солей при обеззоливании является автоматичность действия. Выделяющийся аммиак частично улетучивается, частично остается в голье, поддерживая щелочную среду. Отрицательным свойством хлористого аммония является то, что образующийся хлористый кальций действует разрушающе на коллаген. Серноокислый аммоний дает с известью серноокислый кальций, не обладающий разрушающим свойством, но при больших концентрациях извести в голье может вызвать отложение гипса, поэтому при применении серноокислого аммония голье должно быть хорошо отмыто.

Аммонийные соли уксусной и муравьиной кислот вследствие значительной способности к гидролизу, образования с известью растворимых солей и слабого разрыхляющего действия на голье являются наиболее подходящими обеззоливающими веществами.

Для получения нейтральной реакции на фенолфталеин необходимы определенная длительность процесса (удаление аммиака) и избыток аммонийной соли по сравнению с количеством ее, требуемым согласно уравнению реакции (около 1% на парной вес шкуры). При этом необходимо учитывать степень гидролиза применяемой соли, зависящую от ее аниона. Хлористый аммоний гидролизуется незначительно (0,062%), сернокислый — сильнее (1,1%), а уксуснокислый — еще сильнее (7%).

При производстве кож для низа обуви различными методами крепления, а также шорно-седельной перед обеззоливанием голые промывают при температуре 18—22°. Обеззоливание проводят в латном

или подвесном барабане или баркасе. Жидкостный коэффициент для латного барабана 2,5—3,5, для подвесного — 1—2, для баркаса — 3—4. Температура обеззоливания 25—27°. Расход сернокислого аммония — 1,5—2,5% от веса голя. Продолжительность обработки — от 5 до 6 час. pH голя после окончания процесса 7—7,2 в наружном слое, 7,5—8,5 — во внутреннем. Жидкость сливают после обработки каждой партии. Обеззоливание должно быть полное. При пробе на фенолфталеин не допускается красного окрашивания среднего слоя дермы в самых толстых местах (бедро, челка).

Обеззоливание голя при выработке юфти обувной и шорно-седельной, а также кожи для ранта ведут при жидкостном коэффициенте, равном: в латном барабане 2—2,5, в подвесном — 1—2 или в баркасе — 3—4; температура 25—30°; расход сульфата аммония, который вводят в три приема, 1,5—2,5% от веса голя.

Продолжительность обеззоливания в баркасе 2—3 час., в барабане — 1,5—2 часа. Конец обеззоливания определяют по отсутствию окрашивания фенолфталеином среза голя в огузочной части.

Операцию обеззоливания мелких кож ведут в барабане или баркасе при температуре 30—32° и жидкостном коэффициенте 2,5—3 с расходом соляной кислоты 0,3% и сернокислого аммония 0,6—1,2% от голевого веса (в зависимости от плотности голя). Продолжительность обеззоливания — 30—40 мин. Допускается применение для обеззоливания одного сернокислого аммония в количестве 0,8—1,4% от голевого веса. Сернокислый аммоний вливают вначале в виде 10%-ного раствора, а затем через 5—8 мин. добавляют в него в три приема соляную кислоту, разбавленную водой в 10-кратном объеме. Обеззоливание считается достаточным, если при пробе на фенолфталеин окрашивание средней полоски среза в огузке не превышает четверти его толщины.

ОБЕЗЗОЛИВАНИЕ САХАРАМИ

Этот способ обеззоливания основан на образовании растворимых сахаратов кальция и частичном сбраживании сахаров в органические кислоты. В растворе сахаров может быть проведена полная нейтрализация зеленого голя. После такой обработки дерма теряет щелочной нажор и ее разрез не окрашивается фенолфталеином.

Для обеззоливания применяют патоку и мелассу в количестве от 1 до 1,5% от веса голя. Обеззоливание сахарами проходит при pH = 6,5—7 и, следовательно, вполне безопасно для голя. Однако нейтральная среда и высокая температура (28°) способствуют развитию бактерий, что может привести к образованию слабого лица голя и даже безличин. Обеззоливание сахаристыми веществами в настоящее время не применяется.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ОБЕЗЗОЛИВАНИЯ

При контроле процесса обеззоливания, кроме режима (температура, жидкостной коэффициент), контролируют: рН обеззоливающей ванны посредством карандашного колориметра или потенциометра; рН среза дермы индикаторами; степень обеззоливания по окрашиванию среза голя фенолфталеином. Более точные результаты получаются при определении рН в разрезе голя посредством сурмяного электрода по методу, разработанному Г. А. Арбузовым. Следует отметить, что отсутствие окрашивания в розовый цвет от действия фенолфталеина не может дать представления о зольности голя, так как это зависит от природы образовавшейся соли и характера вымывания.

8. КИСЕЛОВАНИЕ

Описание процесса киселевания обычно включают в раздел об обеззоливании или мягчении. Мы, однако, считаем необходимым выделить в самостоятельный раздел все сведения, касающиеся этого процесса, так как результаты киселевания нельзя свести к действию ни одного из указанных выше процессов.

Кроме обеззоливания и ферментативного воздействия, в процессе киселевания голю получает некоторое механическое разрыхление газами киселя, что не наблюдается при мягчении.

До внедрения кислотно-солевой обработки в производство сыромяти и пикельной обработки в производство меха подобным способом, носившим название хлебной выделки, вырабатывали хлебную сыромять и все меховые шкурки.

Для уяснения сущности процесса киселевания необходимо ознакомиться с теми изменениями, которые происходят в хлебном киселе при закисании.

Процесс, происходящий в хлебном киселе, состоит в следующем: под влиянием диастатических ферментов крахмал $C_6H_{10}O_5$, являющийся главной составной частью муки, переходит в мальтозу $C_{12}H_{22}O_{11}$, а мальтоза далее под влиянием других ферментов, находящихся в киселе, гидролизуетсся с образованием глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Далее под влиянием бактерий происходит сбраживание глюкозы в органические кислоты с выделением газообразных продуктов.

Исследования А. Я. Мантейфель и Т. В. Дратвиной [21] показали, что кислотообразование вызывается действием двух молочнокислых культур. Первая культура отнесена ими к виду *Streptobacterium Plantarum*, вторая — к бактериям группы Ф (по Кнудсену). Эти бактерии представляют собой факультативные анаэробы, сбраживающие как глюкозу, так и мальтозу. В качестве побочных продуктов брожения чистые культуры этих бактерий образуют уксусную, муравьиную и масляную кислоту в количестве от 3 до 14%. Масляно-кислое брожение зачастую сопутствует загниванию, поэтому его следует остерегаться.

Кроме пере-
сильной ванне
содержа и Мо-
tilis, развиваю-
пад белковых
зующие газы.

Подсчет м-
комбината в п-
ной, показыва-
кислых бактер-

При тако-
шающее знач-
и температур

Голюе, в-
щает кислоту
диффундиру-
во внешней
ствием слиз-

Следова-
(разрыв меж-
ление его
газов.

Однако
киселевани-
ческими фе-

Это по-
ных выше
ферментам

Ферм-
из фактор-
голя, ус-

Подв-
как слож-
дующие
1) молоч-
тивное р-

На
фактор
добавл-
Вл-
связан
гично
к 7) и
более

Кроме перечисленных выше основных видов бактерий, в квасильной ванне были обнаружены: а) дикие пленчатые дрожжи *Mitilium* и *Montilia candida*; б) культура бактерии *Bacillus subtilis*, развивающейся в первые часы брожения и вызывающей распад белковых веществ; в) слизистые бактерии типа *Lactis*, образующие газы.

Подсчет микроорганизмов в квасах Ростокинского мехового комбината в первые часы закисания, произведенный Т. В. Дратвиной, показывает исключительно интенсивное развитие молочно-кислых бактерий и подавление побочных культур:

При таком понимании процесса, происходящего в киселе, решающее значение для его течения прежде всего имеют величины рН и температуры.

Голье, внесенное в свежий хлебный кисель, непрерывно поглощает кислоту при постоянном рН, и так как образующиеся сахара диффундируют в толщу голья, то процесс брожения идет не только во внешней среде, но и в голье, где могут выделяться газы под действием слизистых бактерий типа *Lactis*.

Следовательно, в киселе происходит разрыхление коллагена (разрыв межмолекулярных связей) под влиянием кислот и разделение его структурных элементов под динамическим действием газов.

Однако характерные изменения микроструктуры голья после киселевания весьма близки к изменениям, вызываемым панкреатическими ферментами при мягчении его.

Это показывает, что в процессе киселевания, кроме перечисленных выше воздействий, происходит протеолиз голья растительными ферментами, содержащимися в исходном материале.

Ферментативное воздействие в процессе киселевания, как один из факторов, обуславливающих характерные изменения в структуре голья, установлено работой И. П. Стефановича [22].

Подводя итог сказанному, мы можем определить киселевание как сложный биохимический процесс, который обуславливает следующие основные воздействия на волокнистую структуру голья: 1) молочнокислотную солевую обработку, 2) кислотное и ферментативное разрыхление коллагена, 3) газовое воздействие.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС КИСЕЛЕВАНИЯ

На процесс киселевания влияют главным образом следующие факторы: рН ванны, температура, продолжительность обработки, добавление поваренной соли.

Влияние рН. Активность ферментов киселя в большой степени связана с его кислотностью, вернее с величиной рН. Наиболее энергично ферменты действуют в нейтральной среде (при рН, близких к 7) и слабокислой. По мере накопления кислоты рН киселя все более и более снижается, достигая для закисших киселей величины

3,2—3,8. В этих условиях активность ферментов сравнительно невелика, и действие хлебных киселей начинает приближаться к действию пикельного раствора.

Влияние температуры. При киселевании, представляющем собой биохимический процесс, температура играет весьма существенную роль, так как она влияет, с одной стороны, на активность ферментов, с другой — на развитие молочнокислых бактерий.

Оптимальная температура действия бактерий группы *Ф* равна 37°, бактерий группы *Streptobacterium Plantarum* — около 40°. Повышение температуры (выше 40°) и понижение ниже 30° неблагоприятно действуют на развитие молочнокислых бактерий. Следовательно, температура киселя (37—40°) представляет лучшие условия для их развития.

Влияние продолжительности обработки. Продолжительность обработки влияет на разрыхление коллагена и накопление в квасильной ванне продуктов достаточно глубокого распада белков, в основном не осаждаемых гидратом окиси меди. Кроме разрыхления, при киселевании происходит разделение структурных элементов коллагеновых пучков. Вообще продолжительность процесса зависит от pH и температуры киселя, концентрации муки в нем, аппаратуры, в которой производится киселевание, плотности и развеса голя.

Влияние поваренной соли. Добавление NaCl в раствор киселя не оказывает заметного действия на протеолитическую активность растительных ферментов, но предотвращает набухание голя при образовании в киселе кислоты. Обычно концентрация соли в киселе устанавливается от 15 до 25 г/л.

Наиболее распространенной системой работы при киселевании является применение старого и свежего киселя. Зольное голие поступает в старый кисель (кисель, через который прошла одна партия) температуры 29—40° на 6—12 час., в зависимости от развеса сырья; затем его переносят в свежий кисель на тот же период. Для устранения возможного кислотного нажора в раствор добавляют NaCl от 15 до 20 г/л.

Свежий кисель готовят завариванием муки кипятком; после остывания к мучному настою в объеме $\frac{2}{3}$ потребной жидкости (ж. к. 3—5) добавляют $\frac{1}{3}$ старого киселя.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА КИСЕЛЕВАНИЯ

Контроль процесса киселевания, кроме контроля выполнения режима, предписанного методикой, состоит в определении готовности полуфабриката и в анализе киселя на содержание в нем кислот (общего количества кислот и количества летучих кислот). Результаты анализа выражают в граммах кислоты (в пересчете на уксусную) на 1 л хлебного киселя. Готовность голя определяют органолептическим методом.

Процесс об-
водный после
нием, называет
кож, которым
шенную тягуче

После мя
женными плас
вятся чистобе
голя, прошед
получившей м
большой мяг
в отношении
зультатом, п
торым кожей
жит для: 1)
полученного
жевой ткани
локнами ду
называемой

Однако

мы имеем

в результа

В тече

о фермента

стоя кури

называли

Мягча

бактерий

тельного

сится к е

ностью п

других

мягчител

К и

1) 1

2) 1

3) 1

Ко

под ж

поджел

наза,

дипепт

ходятс

А

водяш

9. МЯГЧЕНИЕ

Процесс обработки голя протеолитическими ферментами, проводимый после обеззоливания его или одновременно с обеззоливанием, называется мягчением. Мягчение применяется для тех видов кож, которым необходимо придать мягкость, гладкое лицо и повышенную тягучесть.

После мягчения голя становится мягким, вялым, с резко выраженными пластическими свойствами; лицо и бахтарма голя становятся чистобелыми, на ощупь шелковистыми. Кожа, выделанная из голя, прошедшего операцию мягчения, по сравнению с кожей, не получившей мягчения, при прочих равных условиях, отличается большей мягкостью и более гладким лицом. Результат мягчения в отношении характера получаемого голя во многом сходен с результатом, получаемым при обеззоливании. Это давало право некоторым кожевникам объяснять мягчение как процесс, который служит для: 1) устранения разбухенного состояния дермы (нажора), полученного при нахождении шкур в зольнике; 2) извлечения из кожной ткани остатка извести, мешающего фиксации кожными волокнами дубильных веществ, и 3) удаления из толщи голя так называемой «грязи».

Однако, кроме перечисленных выше факторов, при мягчении мы имеем дело также с действием протеолитических ферментов, в результате которого голя приобретает пластические свойства.

В течение многих веков, когда еще не существовало науки о ферментах, мягчение производили при помощи шакши (водного настоя куриного, голубиного или собачьего помета) и процесс этот называли ш а к ш е в а н и е м.

Мягчающее действие шакши объясняется присутствием в ней бактерий и ферментов (триптических и липолитических) пищеварительного тракта животного. Этот вид ферментных мягчителей относится к естественным мягчителям. В связи с негигиеничностью процесса мягчения шакшей, шакшевание в СССР и в ряде других стран полностью вытеснено применением искусственных мягчителей.

К искусственным мягчителям относятся мягчители:

- 1) изготавливаемые из поджелудочной железы животных,
- 2) микробные (оризон);
- 3) растительные (папаин).

Кожевенные заводы применяют для мягчения преимущественно поджелудочную железу крупного рогатого скота. В состав поджелудочной железы входят протеолитические ферменты: протеиназа, протоминаза, карбоксиполипептидаза, аминополипептидаза, дипептидаза и пролиназа. Кроме того, в поджелудочной железе находятся липаза и амилаза.

Амилаза относится к группе диастатических ферментов, переводящих крахмал в сахар, протеазы способны расщеплять белки,

а пептидазы действуют на продукты распада белков. В протеиназу входит фермент трипсин, катализирующий гидролиз пептидных связей в белках. Группа протеолитических ферментов образует препарат, носящий название панкреатин. Липазы расщепляют, а также эмульгируют жиры. В кожевенном производстве поджелудочная железа применяется для мягчения в чистом виде или в виде приготовленного из нее препарата под названием концентрат.

Так как количество выпускаемого мягчителя из поджелудочной железы лимитируется широким использованием ее для приготовления лечебного препарата инсулина, в СССР в ЦНИКП разработан метод получения микробного препарата оризон из ферментов, выделяемых культурой специально подобранных штаммов плесневого грибка *Aspergillus oryzae*.

Изготовление препарата производится культивированием грибка на питательной среде (из отрубей с добавлением животного белка, углеводов и солей) в течение 5 дней при температуре 30—32° и относительной влажности 90%. Затем препарат сушат и промывают, после чего он может быть использован для мягчения голя. Действующее начало оризона то же, что и у концентрата, т. е. препарат активен благодаря действию протеолитических ферментов, которые накапливаются в процессе культивирования *Aspergillus oryzae* на питательной среде.

Мягчение оризоном обходится примерно на 35% дешевле, чем концентратом поджелудочной железы.

В растительные мягчители входят ферменты папайна, получаемый из млечного сока листьев и плодов дынного дерева *Carica papaya*, или бромелин — протеиназа ананаса, обладающие высокой протеолитической активностью. Ферменты группы папайна меньшей активности вырабатываются некоторыми видами дрожжей и плесеней, а также найдены в семенах овса, ячменя, пшеницы, фасоли и других растений.

Действие ферментов поджелудочной железы зависит от следующих факторов: pH, температуры, концентрации фермента, длительности воздействия, степени и направления расщепления коллагена, присутствия активаторов и отравляющих веществ.

Оптимальная величина pH для действия ферментов поджелудочной железы трипсина — 7,8—8,7, липазы — 7,8. Повышение и понижение щелочности являются инактивирующим фактором для трипсина.

По данным Ю. С. Московской [23], растворимость белков дермы при концентрации панкреатина 2 г/л и оптимальном pH = 7,8—8 составляет около 1,2% и выплавляемость желатины — 15,3% от абсолютно сухого коллагена.

Оптимальное действие оризона соответствует pH = 8,1—8,7; это показывает, что в смеси протеолитических ферментов, вырабатываемых плесенью *Aspergillus oryzae*, в наибольшем количестве присутствуют ферменты типа триптаз. Кроме того, как установлено

А. Кизель и С.
типа пепсиназ.
Оптимальное
группы соответс
мягчения отсутс
коллагена — вы

С повышен
личине pH) акт
быстро увелич
резко падает с
выход желатин
гена), содержа
при 40° соответ
60°—0,39 и 3,5
на растворени
существо ферм

Для скор
ние активност
концентрации
навеске 0,1 г
составляет 0,
вышается то
наибольшая
а при конце
0,1%-ной ко
железы нар
а примерно
ной навеске
желудочной

С повы
увеличива
личение ко
равно и с
азота ами
стает с 37
обработк
выплавлен
составляе

По д
сти мягч
коллаген
остается
времени
щепленк
брилл.
ванны 2

А. Кизель и С. Горюновой [24], в оризоне есть также ферменты типа пепсиназ.

Оптимальное действие растительных протеаз, папаина и его группы соответствует $pH = 5-7,2$. Таким образом, в процессе мягчения отсутствует одно из самых основных условий распада коллагена — высокая щелочность среды.

С повышением температуры до 40° (при соответствующей величине pH) активность трипсина возрастает очень медленно, затем быстро увеличивается, достигая максимума при 55° , после чего резко падает с 55 до 60° . По данным Ю. С. Московской [23], при 25° выход желатины составляет 1,1% (от абсолютно сухого коллагена), содержание азота в растворе — 0,3% (от азота коллагена), при 40° соответственно — 4,8 и 0,7%, при 55° — 8,2 и 12,8%, при 60° — 0,39 и 3,57% (данные получены с учетом влияния температуры на растворение белков дермы и выплавляемости желатины в отсутствие фермента).

Для скорости ферментативных реакций имеет большое значение активность ферментов, которая увеличивается с возрастанием концентрации. Однако, как установлено В. Г. Бабакиной [25], при навеске 0,1 г на 100 мл воды активность поджелудочной железы составляет 0,5%, а при увеличении навески в три раза (0,3 г) повышается только в два раза, до 1%. По данным И. С. Шестаковой, наибольшая активность поджелудочной железы равна 0,1—0,5%, а при концентрации 1% почти соответствует действию ее при 0,1%-ной концентрации. Таким образом, активность поджелудочной железы нарастает не пропорционально увеличению концентрации, а примерно на половину показателя активности при первоначальной навеске. Это необходимо учитывать при расчете расхода поджелудочной железы для мягчения.

С повышением продолжительности действия трипсина на дерму увеличиваются распад и выплавляемость желатины. При этом увеличение количества общего азота в растворе происходит непрерывно и с большей интенсивностью в первые часы. Содержание азота аминокрупп, определяемое формоловым титрованием, возрастает с 37% от общего количества азота в растворе (в первые часы обработки) до 62% (после 23 час.). Содержание азота аминокрупп выплавленной желатины, определяемое формоловым титрованием, составляет 3—4% от общего количества азота.

По данным А. Л. Зайдес [26], с увеличением продолжительности мягчения до 8 и 12 час. поперечная полосатость протофибрилл коллагена, обнаруживаемая под электронным микроскопом, остается, но волокна расщепляются. При дальнейшем увеличении времени мягчения до 4 дней происходит полное продольное расщепление волокон и исчезает поперечная полосатость протофибрилл. При проверке влияния мягчителя (активность мягчительной ванны 2,2 мл 0,1 н. едкого натра) на сетчатый и сосочковый слой

голя, золеного в течение 12 дней, оказалось, что выплавляемость желатины из сосочкового слоя значительно больше (в 2,7 раза), чем из сетчатого [25], и составляет: 17,8 % от исходного белка после обеззоливания, 94,4 % — после 1 часа мягчения, 99,8 % — после 3 час. мягчения; величины этого показателя для сетчатого слоя соответственно равны: 5,1; 35,3; 36,4 %. Как видно из приведенных цифр, сосочковый слой подвергается наибольшему воздействию ферментов, и образующие его белки почти полностью переходят в желатину (99,8 %) в последующем процессе выплавления.

Действие ферментов на дерму активируется под влиянием самых разнообразных соединений. Активаторами являются кальциевые мыла, а для трипазы — кальциевые соли, образующиеся при обеззоливании. На липазу действуют соли желчи, а также сернокислый аммоний, даже в том случае, если раствор слегка кислый. Нейтральные соли влияют на фермент активирующе или угнетающе, в зависимости от их концентрации и положения в лиотропном ряду.

В. Г. Бабакиной установлено, что желатозы и продукты растворения дермы, попадающие в раствор при обеззоливании, после золения повышают устойчивость поджелудочной железы. Добавление к ее раствору 0,5 % желатины (от веса жидкости) повышает активность фермента в 1,6 раза, 1 % — в 2,6 раза и 5 % — в 3 раза [27].

Интенсивное встряхивание, взбалтывание раствора поджелудочной железы, в который погружено голие, также угнетающе действует на ее ферменты. Исследование активности водной и солевой вытяжки ферментов поджелудочной железы (соленой) показало, что через 15 мин. встряхивания активность падает на 50 %, через 3 часа — на 80 % и даже на 100 % [27]. Навеска во всех случаях равна 0,1 г. Присутствие в мягчительном растворе желатины или продуктов растворения дермы, удаляемых из нее при обеззоливании, резко повышает устойчивость мягчителя к встряхиванию. Добавление к раствору поджелудочной железы 0,75 % (от веса жидкости) желатины позволяет сохранить активность фермента от разрушения при встряхивании в течение 3 час. Как уже ранее указывалось, количество продуктов глубокого распада, растворимых в воде при мягчении голя под действием трипсина, незначительно, в то время как процесс выплавления желатины сильно возрастает.

Характер и степень влияния ферментов на коллаген зависят от предварительной его обработки, с которой связаны как величина его распада, так и степень выплавляемости. При обработке коллагена известью, сернистым натрием и смесью их эти величины различны: под действием сернистого натрия они значительно меньше, чем под действием извести.

Различная устойчивость дермы, обработанной известью и сернистым натрием, к ферментативным обработкам, очевидно, объясняется тем, что при действии этих веществ по-разному протекает

процесс расщепл.
вых веществ. Э
внутри кожной
гена.

В табл.
о сравнительн
зона на коллаг
ного золения
фициент 4; те
азота в % к
Концентр
зона — 1 %.
37°; pH для

Показат

Распад (P)
Выплавляемо
Выплавляемо
P
P
P
P

В таб
в коллаг
Из т
сина и
Абсолют
больше
лой сре
лизируе
в глав
нием п
действи
детель
ственн
в глав
нение
Х
межд
С
ство
колл

процесс расщепления коллагена и удаления межволоконных белковых веществ. Это оказывает влияние на проникновение трипсина внутрь кожной ткани и действие его на активные группы коллагена.

В табл. 30 приведены данные работы И. С. Шестаковой о сравнительном действии трипсина, пепсина, концентрата и оризона на коллаген (дерма спирто-эфирной обработки) и голье 3-дневного зольения $[\text{Ca}(\text{OH})_2 - 12 \text{ г/л}; \text{Na}_2\text{S} - 3 \text{ г/л}]$; жидкостный коэффициент 4; температура $18-20^\circ$; показателем является количество азота в % к общему его содержанию.

Концентрация трипсина и пепсина 0,1%, концентрата и оризона — 1%. Продолжительность обработки — 5 час.; температура 37° ; pH для трипсина и оризона — 8,14; пепсина — 1,65.

Таблица 30

Показатели	Трипсин		Пепсин		Концентрат		Оризон	
	коллаген	голье	коллаген	голье	коллаген	голье	коллаген	голье
Распад (P)	5,48	9,77	74,16	87,91	5,76	9,49	6,27	8,19
Выплавляемость (B)	2,71	26,37	1,70	2,09	8,14	26,65	14,37	17,39
Выплавляемость (B_1)	2,87	29,22	6,36	17,29	8,64	29,44	15,32	18,94
$\frac{P}{B}$	2,0	0,37	43,7	42,00	0,71	0,35	0,44	0,47
$\frac{P}{B_1}$	1,9	0,34	11,3	5,08	0,66	0,32	0,41	0,43

В таблице B_1 — выплавляемость по отношению к остатку азота в коллагене (общий азот минус азот распада).

Из табл. 30 видно, что действие трипсина, концентрата, пепсина и оризона зависит от предварительной обработки коллагена. Абсолютная величина распада под влиянием пепсина во много раз больше, чем при действии трипсина и концентрата. Пепсин в кислой среде в значительной мере влияет на нативный коллаген, катализирует гидролиз связей между цепями коллагена и частично в главных его цепях. Продукты распада и выплавления под влиянием пепсина отличаются от тех же продуктов, полученных под действием трипсина, большей условной длиной цепочки; это свидетельствует о том, что пепсин действует на связи преимущественно между цепями коллагена, а трипсин — только на связи в главных цепях. Трипсин и концентрат вызывают одинаковое изменение голья и коллагена.

Характер влияния оризона является как бы промежуточным между действием трипсина и пепсина.

Оризон, в отличие от трипсина, обладает способностью действовать на связи не только в главных цепях, но и между цепями коллагена.

межволоконного вещества. В случае отсутствия в мягчителе пепсина удаление межволоконного вещества не сопровождается разрыхлением коллагена, как это происходит при золении.

Липазы, имеющиеся в мягчителе, гидролизуют присутствующие в голье неомыленные триглицериды и эмульгируют жироподобные вещества. Так как «грязь» содержит большое количество жира и мыла, то ее растворение без участия липаз было бы неполным.

В результате всех этих процессов лицо голья освобождается от продуктов разрыхления и распада коллагена и других белков, сообщающих ему шероховатость; структурные элементы голья разделяются более глубоко, что придает тягучесть и мягкость коже.

Вопрос об изменениях ретикулина и эластина в процессе мягчения пока еще недостаточно изучен. Попытка связать большую мягкость голья при мягчении с удалением ретикулина, который образует оболочку вокруг коллагенового волокна, не может объяснить специфического действия мягчения, так как разрыв ретикулиновых оболочек наблюдается уже в операции золения.

Специфические изменения свойств мягченного голья не связаны также и с удалением эластиновых волокон, так как большая их часть удаляется в процессе золения; однако лицо голья после золения и обеззоливания не имеет того типичного характера, который оно получает в процессе мягчения.

Таким образом, специфическое действие ферментов нельзя заменить химической обработкой дермы.

В основном действуют на составные части голья мягчители, содержащие триптические и липолитические ферменты.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ МЯГЧЕНИЯ

Режим выполнения операции зависит от следующих факторов: вида сырья, способа его консервирования, способа приготовления голья и степени его обеззоливания перед мягчением, характера применяемого фермента, а также вида кожи.

При обработке обувной и шорно-седельной юфти, а также кожи для ранта процесс проводят в баркасе или подвесном барабане. Режим проведения операции: жидкостный коэффициент для баркаса 1,2—3, для барабана 1,5—2,0; температура 35—37°; продолжительность при обработке в баркасе для яловочного и конского голья 1,5—3 часа, свиного — 2—4 часа; при мягчении в барабане яловочного и конского голья 1—2 часа, свиного — 2—4 часа.

В обеззоливающую жидкость через 30 мин. после начала процесса добавляют технический панкреатин, или же измененную поджелудочную железу после экстрагирования в течение 1 часа в 2%-ном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при температуре 38° и жидкостном коэффициенте 10.

Расчет требуемого количества мягчителя ведут согласно данным табл. 31.

Таблица 31

Активность мягчителя в мл 0,1 н. раствора едкого натра	Расход мягчителя в г/л при активности мягчительной ванны в мл 0,1 н. NaOH	
	для полукожника и бычка — 0,6	для яловки, конины и свиного голя — 0,7
0,2	5,0	6,0
0,3	3,0	3,7
0,4	2,0	2,5
0,5	1,4	1,8
0,6	1,0	1,4
0,7	0,9	1,0
0,8	0,8	0,9
0,9	0,7	0,8
1,0	0,6	0,7
1,5	0,4	0,45
2,0	0,25	0,3

Принят следующий режим мягчения опойка, выростка и хромового полукожника: оптимальная активность мягчителей (в мл) 0,1 н. раствора (NaOH) для опойка — 0,25, выростка — 0,4, полукожника — 0,5; температура 36—37°; продолжительность процесса 10—20 мин. Для козлины принимается активность мягчителя от 0,5 до 0,7 и продолжительность мягчения 2—3 часа.

Мягчение является сложной и ответственной операцией кожевенного производства, влияющей на химические, физико-химические и механические показатели готовой кожи. По данным Ю. С. Московской, А. С. Костенко, Г. А. Арбузова, И. С. Шестаковой и других, этот процесс влияет на такие показатели, как коэффициент дубности, предел прочности при растяжении, остаточное удлинение и т. д.

В процессе мягчения могут возникнуть пороки кожи: отдушность, причиной которой является недостаточная промягченность ткани кожи по сравнению с промягченностью ткани лицевого слоя, чрезмерная тягучесть, пониженный предел прочности при растяжении, губчатость, повышенная водопроницаемость вследствие перемягченности голя при очень большой активности ферментов и продолжительности процесса или при слишком высокой температуре.

Очень сильное действие мягчителя может привести к повреждению кожи, выражающемуся в отсутствии блеска лица, а при неравномерном поглощении таннидов, красителей и жиров — к пятнистости его.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА МЯГЧЕНИЯ

Одним из наиболее важных моментов является контроль активности мягчителя, которую ранее определяли по казеиновому

числу. Этот метод основан на переваривании казеинового раствора протеолитическими ферментами. Казеиновое число равно умноженной на 10 обратной величине количества фермента (в мг), которое требуется для перевода в раствор 10 мг казеина при концентрации 1 г/л и температуре 40° в течение 1 часа. Активность устанавливают по мутности раствора в той пробирке, где фермент не вызвал переваривания казеина. Этот метод чисто качественный, обладает всеми недостатками субъективного метода и не дает возможности контролировать мягчительную ванну. Кроме того, метод казеинового числа неприменим для определения активности препарата оризона в связи с большой мутностью вытяжки, получаемой при его экстрагирования.

В настоящее время для определения активности мягчителя и мягчительных ванн в кожевенном производстве применяется метод ЦНИКП, разработанный В. Г. Бабакиной [27], который заключается в переваривании 5%-ного раствора казеина протеолитическими ферментами мягчителей. Непереваренный казеин высаживается из щелочного раствора после прибавления 10 мл 5 н. раствора HCl и 10 мл 15%-ного раствора сернокислого натрия. Соляную кислоту, оставшуюся после осаждения казеина, оттитровывают из 10 мл фильтрата 10%-ным раствором NaOH с добавлением одной капли (1%) индикатора. Количество свободной кислоты колеблется в зависимости от активности мягчителя, которая выражается в миллилитрах щелочи, израсходованной на титрование.

Необходимо отметить, что при помощи этого метода выявлена возможность полной стандартизации процесса мягчения.

Существенным моментом в контроле процесса мягчения, кроме режима (температура, жидкостный коэффициент), является проверка pH, которую лучше проводить посредством пленочного или карандашного колориметра.

Обычно методы контроля голья сводятся к органолептическим испытаниям его пластичности, воздухопроницаемости и шелковистости его лица.

Объективные методы контроля, использующие физико-механические показатели (модуль сжатия, степень скользкости и др.), не отражают различий в характере полученного голья. И. С. Шестакова предлагает вести изыскание новых методов контроля промягченности голья посредством определения количества и характера продуктов расщепления белков в ванне и в голье.

10. ГОЛЬЕВОЙ ВЕС

После окончания подготовительных операций, т. е. после обезоливания, если эти операции на нем заканчиваются, или после мягчения, определяют вес голья, который называется гольевым, или белым, весом.

Определение гольевого веса является, с одной стороны, важным моментом в оценке качества сырья, а с другой — дает величину, необходимую для расчетов материалов при дальнейших операциях выработки кожи (кислотно-солевая обработка, дубление, отделка).

Однако, чтобы можно было базироваться на этих определениях, необходимо всегда выполнять их в строго стандартных условиях.

Выход голья (см. гл. VI) зависит от ряда факторов: породы животного, района происхождения, степени сохранности и консервирования сырья, вида съёмки шкуры, методики проведения подготовительных операций и способа определения гольевого веса.

В СССР гольевой вес определяют после чистки лица или после распиловки, т. е. для золеного голья. Выход золеного голья, поскольку дерма его находится в состоянии нажора и более обводнена, выше, чем выход обеззоленного или мягченного голья.

Ниже приведены средние данные по выходу золеного голья:

Виды кож	Выход непиле- ного голья в % от парного веса
Жесткие для низа обуви и шорно-седельный полувал	85
Кожи для ранта	80
Технические:	
для приводных ремней	85
хромовый чепрак	90
для погонялочных ремней	87
Сыромять:	
из шкур рогатого скота	85
из свиных шкур	80
из верблюжьих шкур	70
Юфть:	
яловочная	85
конская	80
Хромовые:	
полукожник	74
выросток	76
опоек	79
свиные средние	74,5
" легкие	80
овчина обувная	81
" одежная	73,5
козлина	75
выметка	73,5
жеребок	74,5
переда конские	74

Виды кож	Выход пиле- ного голья в % от парного веса
Юфть:	
яловочная	74
конская	70
Хромовые:	
полукожник	70
выросток	73,5

Цель пике-
ление структу-
ведение голья,
ным нажором,
После пике

ства голья: у-
руемость стру-
в пределах 1
ков при обез-
ривания.

В зависи-
в котором пр-
ровка основн-
расчет их ве-
производства
мелких кож-
лоты солян-
поваренной
мости от п-

При ус-
тельным хр-
норм, общ-
ная кислот-
окиси хро-
хромовых
голья; это
ными тан-

Для
подошвы
серная ки-
поваренн-
0,9—1,2;
Для юф-
продолж-
коэффици-
pH реза-
фенола
среднег-
0,05—0

Н.
влияю

11. ПИКЕЛЕВАНИЕ

Цель пикелевания в зависимости от назначения голя: разделение структурных элементов коллагена действием кислоты; приведение голя в кислое состояние без нажора или с незначительным нажором, обезвоживание голя для консервирования.

После пикелевания изменяются физические и химические свойства голя: увеличивается проницаемость, уменьшается деформируемость структуры (сжимаемость), незначительно снижается объем в пределах 10% вследствие уменьшения межпучковых промежутков при обезвоживании, несколько повышается температура сваривания.

В зависимости от целей, преследуемых пикелеванием, аппарата, в котором проводится обработка, и характера голя меняется дозировка основных компонентов пикеля: воды, соли и кислоты. Обычно расчет их ведут на 100 вес. частей голя. В практике кожевенного производства СССР применяются следующие нормы при обработке мелких кож в барабане (в % от веса голя): воды — 70—80, кислоты соляной — 1,2—1,5 (или эквивалентное количество серной), поваренной соли 6—8; время пикелевания 1,5—3 часа (в зависимости от плотности голя); температура 18—22°.

При ускоренных методах растительного дубления с предварительным хромированием голя содержание кислоты в пикеле выше норм, общепринятых для обычного хромового дубления. Повышенная кислотность волокон дермы при «голодных» нормах расхода окиси хрома приводит к более равномерному распределению в ней хромовых комплексов, разъединяющих волокна по всей толще голя; это способствует ускорению додубливания его растительными таннидами.

Для пикелевания обеззоленного голя, идущего на выделку подошвы и шорно-седельных кож, применяется следующий режим: серная кислота (100%-ная) — 9—13 г/л (0,9—1,3% от веса голя); поваренная соль — 60—75 г/л (6—7%); жидкостный коэффициент — 0,9—1,2; температура 18—22°; продолжительность — 8—10 час. Для юфти: серная кислота — 0,8—1%; поваренная соль — 7—8%; продолжительность процесса сокращается до 3—6 час.; жидкостный коэффициент в подвесном барабане — 0,8—1, в баркасе — 1,2—3,5; pH реза в огузке после окончания процесса (при применении бромфенола синего после окрашивания): наружного слоя 3,3—3,8 среднего — 4,5—5,0. Отработанный пикель должен содержать 0,05—0,2 г/л серной кислоты.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ПИКЕЛЕВАНИЯ

На проведение процесса пикелевания и свойства готовой кожи влияют главным образом следующие факторы: толщина и плот-

ность голья, концентрация кислоты и соли, жидкостный коэффициент, pH раствора, температура и продолжительность обработки.

Толщина и плотность голья. Разные топографические участки голья, имеющие неодинаковую толщину и плотность, поглощают различное количество кислоты и соли [28]; чем толще и плотнее голье, тем выше должна быть концентрация кислоты и тем дольше продолжается процесс пикелевания.

Концентрация кислоты и соли в пикельном растворе влияет на разделение структурных элементов голья и нажор его. Чем больше концентрация кислоты и раствора, тем сильнее ее разрыхляющее действие и, следовательно, тем более мягкой и тягучей получается готовая кожа при соответствующем проведении последующих операций.

Исследование влияния системы кислота + соль на поглощение кислоты гольем, нажор, гидратацию и переход азота в раствор показывает, что кислота связывается с гольем и до определенной концентрации к ней может быть применима доннановская теория мембранного равновесия. От степени нажора голья при пикельной обработке зависят полнота и упругие свойства кожи. Прибавление нейтральной соли снижает нажор голья. Обычно при низких концентрациях кислоты наблюдается сильное действие соли на гидратацию, при более высоких концентрациях набухание понижается. Исследование пикелей разного состава показало, что при любом количестве кислоты и концентрации 1 М соли или при содержании в растворе ~ 6% NaCl нажор полностью отсутствует. Отсюда предельное количество соли P (в процентах от веса голья), при котором не происходит нажора, будет:

$$P = 5,8n + 4,35, \quad (1)$$

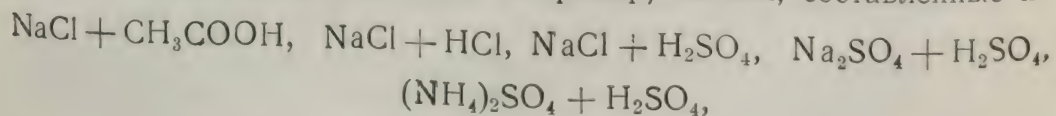
где n — жидкостный коэффициент.

Эта формула вытекает из условия отсутствия нажора при молярной концентрации соли. Принимая при этом условие содержание воды в голье равным 75%, получим следующее равенство:

$$\frac{P \cdot 1000}{75 + 100n} = 58. \quad (2)$$

Таким образом, обезвоживающее действие пикеля происходит только при значениях больших, чем определяемые формулой (1). Следует иметь в виду, что содержание воды в голье может достигать до 84%.

Обезвоживающее действие пикелей зависит от природы кислоты и нейтральной соли. Так, например, пикели, составленные из



взятые в соответственно эквивалентных количествах, последовательно создают все более обезвоживающее действие. При обезвоживании происходит незначительное изменение веса и объема дермы, но при этом увеличивается радиус межпучковых промежутков, а элементы, образующие пучок, сближаются. В результате этих изменений увеличивается проницаемость дермы, уменьшается ее деформируемость (сжимаемость), ослабляется прочность склейки элементов структуры. Все это способствует формированию объема дермы.

На способности пикелей обезвоживать и формировать структуру голья основан предложенный А. А. Фридманом [30] и внедренный в промышленность кислотно-солевой метод выделки сыромяти.

Отсутствие кислотно-солевого нажора в пикельном растворе объясняется уменьшением интенсивности действия осмотического и электростатического факторов, вызывающих нажор. Интенсивность первого фактора убывает вследствие повышения концентрации ионов во внешнем растворе, которое не сопровождается увеличением фиксированных ионов; благодаря этому избыточная концентрация ионов становится исчезающе мала. Интенсивность второго фактора уменьшается вследствие подавления заряда основных групп белка в присутствии избытка анионов.

Жидкостный коэффициент. При исследовании закономерностей поглощения кислот в зависимости от жидкостного коэффициента и концентрации кислоты установлено, что функциональная зависимость между поглощением кислоты и ее исходной концентрацией выражается прямой линией, которая после точки перегиба идет параллельно оси абсцисс. Кривая поглощения органических кислот не имеет столь явного перегиба и менее резко приближается к прямой.

На основании этой зависимости был предложен ряд формул для выражения закономерностей поглощения кислоты.

При одном и том же жидкостном коэффициенте поглощение кислоты x (в эквивалентах на 1 кг воздушносухого коллагена) равно:

$$x = 0,875S,$$

где S — исходная концентрация кислоты (в эквивалентах на воздушносухой коллаген).

Связь между жидкостным коэффициентом, взятым по отношению к воздушносухому коллагену W и количеством кислоты, соответствующим максимуму поглощения, выражается формулой:

$$S_{max} = 0,008W + 0,73.$$

Общая формула, выражающая зависимость поглощения от количества взятой кислоты и жидкостного коэффициента, будет:

$$x = \frac{0,7 \cdot S}{0,008 \cdot W + 0,73}$$

при условии, если $S < S_{\max}$. При $S = S_{\max}$ поглощение будет равно 0,7 эквивалента. После достижения максимума поглощения кислоты ее остаток распределится между водой голья равной $W - \frac{n}{c}$ и водой внешнего раствора. В силу этого

$$x = 0,7 + \frac{(S - 0,7) \left(W - \frac{n}{c} \right)}{W}$$

или

$$x = S \left(1 - \frac{n}{c \cdot W} \right) + 0,7 \frac{n}{c \cdot W},$$

где c — содержание воздушносухого коллагена в голье, а n — жидкостный коэффициент, по отношению к мокрому голью.

Однако приведенные выше формулы имеют эмпирический характер и являются условными. При более высоких концентрациях сильных кислот (соляная, серная) поглощение их не ограничивается достижением максимума, соответствующего образованию соли коллагена; дальнейшее повышение концентрации кислоты в растворе вызывает дополнительное поглощение, обусловливаемое закономерностями мембранного равновесия [29]; так как в состоянии равновесия соотношение концентраций ионов внутри и вне белка определяется уравнением: $y(y + z) = x^2$ (см. обводнение), то увеличение x при постоянном z должно привести к росту y , т. е. вызвать дополнительное поглощение кислоты.

При этом следует учесть, что с увеличением количества кислоты сильно возрастают разрыхление и распад белка и связывание кислоты с аминогруппами продуктов распада и разрыхления.

Кроме того, если кислотно-солевой раствор состоит из соляной кислоты и поваренной соли или серной кислоты и сернокислого натрия, то из раствора поглощаются дермой H^+ -ионы и эквивалентное количество соответствующих им Cl^- -ионов или SO_4^{2-} -ионов. При наличии в растворе разноименных анионов распределение их между дермой и раствором зависит от количества каждого из них в системе, а также от их относительного сродства к белкам дермы.

Так как в пикельных растворах имеется большой избыток $NaCl$ по сравнению с количеством серной или другой кислоты, то независимо от того, какая кислота взята для пикелевания, дерма

будет поглощать преимущественно ионы H^+ и Cl^- , а пикельный раствор обогащаться ионами серной или другой присутствующей в нем кислоты. С увеличением жидкостного коэффициента количество HCl , поглощенной гольем (в грамм-эквивалентах на 100 г сухого гольевого вещества), увеличивается, при этом пола поглощает больше кислоты, чем огузок (рис. 86).

pH раствора. Слабые кислоты поглощаются в меньшем количестве, чем сильные, при одинаковой концентрации, а при одинаковом pH — в большем количестве, чем сильные. Подтверждением первого положения служит табл. 32.

Данные таблицы свидетельствуют о зависимости между pH раствора и поглощением кислоты.

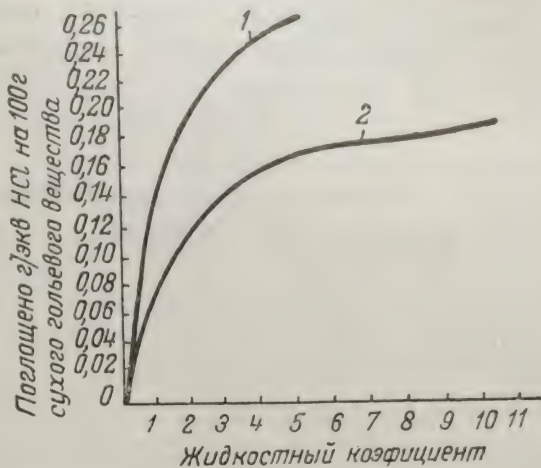


Рис. 86. Влияние жидкостного коэффициента на поглощение HCl гольем при кислотно-солевой обработке:

1 — пола; 2 — огузок

Таблица 32

Кислоты	pH раствора при ж. к. = 10	Количество кислоты в эквивалентах на 1 кг воздушно-сухого коллагена	
		взятой	поглощенной
Соляная	{ 1,12	0,8	0,67
	{ 0,74	2,0	0,7
Серная	{ 1,00	0,8	0,7
	{ 0,64	2,0	0,7
Муравьиная	{ 2,4	0,8	0,32
	{ 2,19	2,0	0,44
Молочная	{ 2,48	0,8	0,29
	{ 2,27	2,0	0,40
Уксусная	{ 2,92	0,8	0,19
	{ 2,74	2,0	0,30

Добавление в раствор нейтральных солей не только изменяет равновесие кислоты и белка внутри дермы, но и активность водородных ионов в растворе кислоты (понижает pH), а также усиливает переход кислоты из внешнего раствора в дерму. Однако, по данным О. В. Матвеевой и А. Н. Михайлова [11], полного выравнивания величин pH внешнего раствора и дермы не происходит, несмотря на дополнительное поглощение кислоты и присутствие соли.

Температура пикелевания. Влияние температуры в интервале от 5 до 35° практически не отражается на поглощении гольем кислоты и соли. Скорость же их поглощения с повышением температуры увеличивается, и процесс пикелевания заканчивается быстрее. Температура обработки в сильной степени влияет на разрыхление и распад коллагена.

По данным Е. Б. Френкель [29], при кислотнo-солевой обработке (H_2SO_4 — около 10 г/л; жидкостный коэффициент — 6; время — 24 часа) выплавление желатины (в % от азота коллагена) в интервале температуры от 7 до 35° повышается с 28,41 до 32,37, а количество общего растворимого азота (в % от навески коллагена) при температуре с 7 до 25° повышается сравнительно незначительно (с 0,32 до 0,42), резко увеличиваясь после 30°. Практически процесс пикелевания проводят при температуре 18—22°.

Продолжительность обработки. С повышением времени пикелевания разрыхление и степень распада коллагена увеличиваются. Слишком долгое вращение голья при пикелевании в барабане может привести к значительным потерям коллагена под действием кислоты и увеличения температуры. Вообще длительная обработка при увеличенных концентрациях и при некотором повышении температуры уменьшает прочность дермы, увеличивает мягкость и тягучесть голья.

Проведенное И. М. Лечицким [28] исследование кинетики процесса пикелевания показывает, что поглощение кислоты из раствора заканчивается обычно в течение 40—60 мин. от начала обработки. Однако срез голья при окрашивании индикатором тимолом синим ($pH = 1,5—2,5$) или бромфенолом синим ($pH = 3,5—5,0$) получает неравномерную окраску; это свидетельствует о поглощении кислоты главным образом наружными слоями, обгоняющем распределение ее в толще дермы. Со временем происходит диффузия кислоты внутрь голья, заканчивающаяся при толщине его, равной 6 мм, к концу восьмого часа. Таким образом, нельзя судить о завершении процесса по исчезновению кислоты из раствора; отсюда вытекает значение пролежек после кислотнo-солевой обработки.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ПИКЕЛЕВАНИЯ

Кроме проверки соблюдения технологических условий, предписанных установленной методикой, контроль процесса пикелевания состоит в определении готовности полуфабриката и анализе свежего и отработанного растворов.

Практически готовность полуфабриката определяют по молочнo-белому цвету разреза голья или при помощи индикаторов.

Заключение об окончании процесса пикелевания можно иметь на основании данных определения в отработанном растворе содержания кислоты, соли и общего азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Чернов, Технология кожи, т. I, Гизлегпром, 1937.
2. А. А. Завадский, Кожевенное производство, Нижполиграф, 1923.
3. Б. И. Грилихес, Элементы рациональной отмоки мокросоленого сырья, Материалы конференции по отмочно-зольным операциям кожевенного производства, ВНИТОлегпром, Гизлегпром, 1950, стр. 59.
4. М. М. Майзель, И. К. Квяткевич, Л. Т. Пин, Машины и аппараты кожевенного и мехового производства, Гизлегпром, 1950.
5. А. М. Симская, Применение внутренностей рыб для изготовления мягчителей и обезволаживающих препаратов, Сборник работ ЦНИКП, № 3, 1934.
6. В. Г. Бабакина, Оризон и перспективы его применения в кожпромышленности, «Легкая промышленность», № 7—8, 1945 стр. 22.
7. А. В. Румянцев, Микроструктура кожи, Гизлегпром, 1933.
8. Ф. И. Безлер, Микроструктура кожи, Гизлегпром, 1934, стр. 101.
9. Ю. С. Москова, Влияние различных факторов процесса зольения на физико-химические свойства коллагеновой ткани, Сборник работ ЦНИКП, № 9, 1936.
10. Н. В. Чернов, Изменение азота амидов кислот в процессе превращения коллагена в желатину, «Легкая промышленность», № 5—6, 23—24, 1942.
11. А. Н. Михайлов, Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
12. С. И. Соколов и Р. И. Фельдман, Электрохимические изменения голья в зависимости от длительности зольения, «Легкая промышленность» № 3, стр. 19, 1943.
13. А. Г. Пасынский, Электрохимические свойства белков, «Успехи химии», 14, 510, 1945.
14. Г. А. Арбузов, Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлегпром, 1941, стр. 52.
15. А. А. Пчелин и А. И. Цигельман, О пористости и проницаемости кожной ткани, Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938.
16. А. Е. Шапиро, А. А. Фридлянд, Основные задачи в области механизации кожевенной промышленности. Материалы конференции по механизации кожевенного производства, ВНИТОлегпром, Гизлегпром, 1950.
17. Г. Р. Вольперт, Изменения гистоструктуры дермы в отмочно-зольных операциях, Материалы конференции по отмочно-зольным операциям, ВНИТОлегпром, Гизлегпром, 1950.
18. В. Ушаков, Кожа в торговом и техническом отношении в их историческом развитии в России. СПб, 1862, стр. 20.
19. Б. Н. Никольский и В. И. Пармонова, Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором, «Успехи химии», 8, 1535, 1939.
20. Е. Н. Гапон, Теория процессов ионного обмена, Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук, № 1, 1947.
21. А. Я. Мантейфель и Т. В. Дратвина, Микрофлора производственных квасов, «Микробиология», т. VI, 3, 1937.
22. И. П. Стефанович, Квашение меха, Гизлегпром, 1939.
23. Ю. С. Москова, К действию панкреатина на коллаген голья, Сборник работ ЦНИКП, № 11, 1940.
24. А. Кизель и С. Горюнова, Наблюдение над протеканием ферментативного протеолиза с помощью дилатометра, «Биохимия», 6, 841, 1937.
25. В. Г. Бабакина, Пути стандартизации процесса мягчения голья, ВНИТОлегпром, Гизлегпром, 1950.

26. А. Л. Зайдес, Исследование коллагена с помощью электронного микроскопа, Доклады Академии наук СССР, 65—327, 1949.
27. В. Г. Бабакина, Пути стандартизации процесса мягчения голья, ВНИТОкожобувмех, Москва, 1941.
28. И. М. Лечицкий, Исследование процесса пикелевания, Сборник трудов МТИЛП, № 3, 1941.
29. Е. Б. Френкель, Пикелевание меха, Бюллетень ЦНИЛ Союзмехпрома, сборник № 3—4, 1934.
30. А. А. Фридман, Теоретические основы сыромятного производства и новый способ выделки сыромяти минеральными солями, «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 7, 9, 10, 1933.

Глава VIII

МИНЕРАЛЬНЫЕ ДУБЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Большое количество минеральных соединений обладает дубящей способностью. В качестве минеральных дубящих веществ могут быть использованы соединения хрома, алюминия, железа, кремния, титана, циркония и др. По данным некоторых авторов, довольно ясно выраженным дубящим действием обладают также соли ванадия, платины, серебра, висмута, ртути, цинка, бария и свинца. К настоящему времени наиболее широкое применение в практике нашли соединения хрома и алюминия.

Применение в качестве минеральных дубящих веществ преимущественно соединений хрома объясняется тем, что при дублении ими получается вполне доброкачественная кожа, которая хорошо проявляет себя как при изготовлении изделий, так и в условиях эксплуатации и хранения.

В период освоения хромовых дубящих соединений их применяли главным образом при выработке мягких кож для верха обуви. В настоящее время хромовые соединения используют не только при производстве мягких кож, но и в комбинации с растительными дубящими веществами и синтанами при выработке всех видов жестких кож.

Другие минеральные дубящие вещества в сравнении с хромовыми соединениями имеют пока незначительное применение.

Исключительное практическое значение для использования в дублении имеют соединения железа благодаря колоссальным запасам их.

Однако до сих пор не удавалось получить кожу чистожелезного дубления достаточно удовлетворительного качества.

Дубление соединениями алюминия является одним из старейших видов в кожевенном производстве. Но кожи алюминиевого дубления имеют существенные недостатки; к ним относятся: нестойкость к воде комнатной температуры; сильное набухание и раздубливание при действии воды. Кожа после намокания и высыхания становится твердой и рогообразной.

Дубящими свойствами обладает кремнекислота. Запасы соединений кремния весьма велики. К сожалению, кожи, выдублен-

ные кремнекислотой, при хранении быстро становятся хрупкими и ломкими. Если преодолеть это отрицательное действие кремнекислоты, то кремнекислосое дубление может получить широкое распространение.

Соли циркония, как и ряд других солей металлов, также могут быть использованы в качестве дубителей. По литературным данным, кожи циркониевого дубления мало водопроницаемы, стойки к действию горячей воды, имеют удовлетворительную прочность на разрыв и не изменяются под действием света. Кожа циркониевого дубления белого цвета, поэтому ее можно легко окрашивать в самые светлые тона.

Многочисленные лабораторные исследования показывают, что соли титана обладают дубящими свойствами. Запасы титановых руд (ильменит, титаномагнетит) в СССР значительны, что дает возможность использовать их в качестве дубителей.

Исследования показывают, что образцы кож титанового дубления выдерживают гигротермическое испытание, по температуре сваривания занимают среднее положение между кожами хромового и железного дубления, имеют белый цвет; последнее особенно важно для изготовления из этой кожи спортивной обуви, а также для окраски кожи титанового дубления в светлые цвета.

Другие виды минеральных дубящих соединений не имеют практического применения вследствие неизученности их дубящих свойств и влияния на качество кожи.

1. СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

ЗНАЧЕНИЕ ХРОМОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ СССР

Соединения хрома имеют в промышленности широкое применение. Сплав железа с хромом (феррохром) применяется при изготовлении специальных сталей, обладающих наибольшей твердостью, тугоплавкостью и стойкостью к окислению и действию кислот.

Хромпики также играют большую роль во многих отраслях народного хозяйства. Основными их потребителями являются кожевенная, текстильная, химическая отрасли промышленности.

В кожевенном и меховом производствах хромпики являются исходными материалами для получения дубящих соединений хрома, применяемых при хромовом дублении. В текстильной промышленности их применяют в качестве протравы при крашении тканей, в химической промышленности — для производства органических красителей; в качестве окислителей хромпики находят большое применение в фармацевтическом производстве.

Приведенный перечень использования хромовых соединений не исчерпывает всего многообразия их применения в народном хозяйстве.

ИСТОЧНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМОВЫХ СОЛЕЙ

Исходные соли хрома, применяемые для приготовления дубящих соединений, получают из хромистого железняка — хромита. Хромистый железняк представляет собой соединение закиси железа и окиси хрома. Его химическая формула: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, но в таком идеальном виде он почти не встречается; обыкновенно часть закиси железа замещена MgO , а окись хрома замещена Al_2O_3 или Fe_2O_3 . Хромистый железняк — довольно сложный минерал. Руды промышленного значения содержат от 35 до 56% окиси хрома [1]. В СССР имеются многочисленные месторождения хромитов.

Из соединений хрома наибольшее применение в кожевенном производстве получили производные хромовой кислоты — преимущественно двуххромовокислые соли (бихроматы) калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основным источником для получения двуххромовокислых солей является хромистый железняк. Сущность этого производства заключается в окислении трехвалентного хрома в шестивалентный, получаемый в виде хроматов натрия или калия. Практически это осуществляется посредством окислительной прокалики хромистого железняка в печи с соединениями щелочных и щелочноземельных металлов. Полученный плав хроматов растворением в воде и обработкой серной кислотой переводят в соответствующие бихроматы.

Бихроматы, являясь основными продуктами переработки руд хромистого железняка, служат в дальнейшем основными исходными материалами для получения других многочисленных хромовых соединений.

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

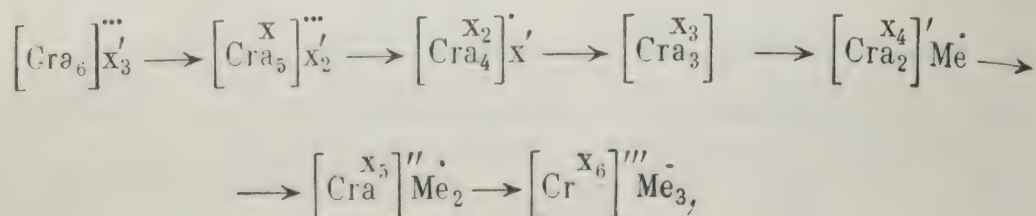
Для понимания механизма хромового дубления необходимо знать свойства соединений хрома и их строение.

Хром образует ряд соединений, в которых валентность его равна соответственно двум, трем, шести и семи.

Для кожевенного и мехового производства интерес представляют соли трехвалентного и шестивалентного хрома. Соли трехвалентного хрома обладают резко выраженным свойством образовывать комплексные соединения.

А. Вернер [2] показал, что трехвалентный хром во всех растворимых соединениях находится в составе комплексного иона, состоящего из шести членов; он расположен в центре этого иона.

В общем виде все одноядерные комплексные соединения хрома можно представить так:



где a — может быть H_2O , NH_3 , этилендиамин, мочеви́на;

x — любой кислотный остаток или гидроксильная группа;

Me — одновалентный ион металла.

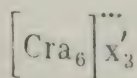
В непосредственной связи с атомом хрома, как видно из приведенных формул, могут быть нейтральные молекулы и ионы.

Как правило, хром в применяемых на практике дубящих соединениях его является трехвалентным. Из этого вытекает, что в процессе хромового дубления приходится иметь дело с комплексными соединениями.

В дубящих соединениях в непосредственной связи с атомом хрома, наряду с молекулами воды, гидроксильными группами, часто находятся кислотные остатки: SO_4'' , SO_3'' , HCOO' , $\text{C}_2\text{O}_4''$, CO_3'' и другие, которые входят в состав комплекса в виде ионов. В случае двухвалентного иона они занимают два координационных места, но бывают исключения, когда двухвалентный ион занимает одно место. Для ионов SO_3'' и SO_4'' более характерно заполнение одного координационного места, для ионов CO_3'' и $\text{C}_2\text{O}_4''$ — двух [3].

Чем можно объяснить, что ион SO_4'' занимает одно координационное место? Ион SO_4'' по форме является тетраэдром, причем в непосредственное соприкосновение с комплексообразователем входит только кислород, занимающий один из углов октаэдра комплексного иона хрома. В случае, если ион SO_4'' заполняет два координационных места, вероятно происходит притяжение к комплексообразователю одновременно двух его кислородных атомов, расположенных по одному из ребер тетраэдра.

Комплексные соединения, содержащие во внутренней сфере одинаковые ионы или молекулы, называются однородными. Например,



внутренняя сфера комплекса

Компл
личные ио
Например,

В соо
отрицател
с несколь
тогда, ко
их притя
ния, имен
обладают

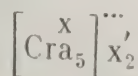
Всле
молекул
вателя в
в случае

Резу
продукто
 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$

В то
кивает
компле
диполя
ние око
докомпл
тральны
 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$

Од
сфере
поля, п
Вн
иона э
и от в

Комплексные соединения, имеющие во внутренней сфере различные ионы или молекулы, называются неоднородными. Например,



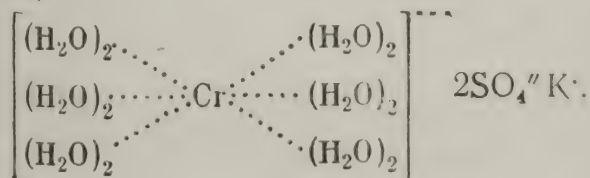
внутренняя сфера комплекса

В состав внутренней сферы комплекса может войти несколько отрицательных ионов. При взаимодействии положительного иона с несколькими отрицательными комплексное соединение устойчиво тогда, когда взаимное отталкивание отрицательных ионов слабее их притяжения к комплексообразователю. Комплексные соединения, имеющие во внутренней сфере только нейтральные молекулы, обладают повышенной устойчивостью.

Вследствие отсутствия взаимного отталкивания нейтральных молекул они накапливаются в сфере притяжения комплексообразователя в значительно большем количестве, чем это могло бы быть в случае ацидокомплексов [3].

Результатом этого является возможность образования таких продуктов присоединения, как: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlJ}_3 \cdot 20\text{NH}_3$; $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

В то время как находящийся во внутренней сфере ион отталкивает одноименно заряженные ионы, поляризованная около комплексообразователя нейтральная молекула свободным концом диполя притягивает подобные себе молекулы. Поэтому образование около центрального атома двойного слоя, невозможное у ацидокомплексов, становится вполне возможным у комплексов с нейтральными молекулами, как, например, в хромовых квасцах $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:

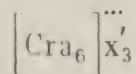


Однако следует отметить, что находящиеся во внутренней сфере комплекса ионы, благодаря наличию у них постоянного диполя, повышают прочность его связи с комплексообразователем.

Внедрение во внутреннюю сферу отрицательно заряженного иона зависит от концентрации соответствующего иона в растворе и от величины взаимной поляризации между комплексообразова-

телом и ионом. Механизм вхождения во внутреннюю сферу новых ионов можно представить следующим образом: ионы как бы вторгаются во внутреннюю сферу, вытесняют от центрального атома соответственное число молекул и их радикалов и они занимают место вне центрального ядра, т. е. вне внутренней сферы.

Допустим в общем виде, что соединение хрома находится в растворе в следующем состоянии:



где a — может быть H_2O , NH_3 , Py (пиридин), этилендиамин и т. д., x — кислотный остаток.

Оказывается, при указанных выше условиях к этому комплексному иону могут присоединиться новые ионы или молекулы.

Механизм внедрения можно изобразить схемой, показанной на стр. 318.

Из этой схемы можно видеть образование двух основных групп соединений:

1) комплексных соединений, комплексный ион которых заряжен положительно, называемых катионными комплексами хрома;

2) комплексных соединений, комплексный ион которых заряжен отрицательно, называемых анионными комплексами хрома.

Ионы в порядке возрастающей способности вхождения во внутреннюю сферу могут быть расположены в следующий ряд [4]: нитрато- < хлоро- < сульфато- < ацетато- < формиато- < оксالاتо- < гидрооксоионы.

Преимущество вхождения во внутреннюю сферу одних анионов перед другими объясняется более сильной взаимной поляризацией между комплексообразователем и анионом [5].

Количественной характеристикой поляризации являются коэффициенты поляризации, величины которых прямо пропорциональны величинам молекулярной рефракции.

Для объяснения различной способности вхождения анионов во внутреннюю сферу комплекса приведем величины рефракции некоторых кислородсодержащих анионов R_0 [5]:

$$R_0 = \text{NO}_3' = 3,67;$$

$$R_0 = \text{SO}_4'' = 3,71;$$

$$R_0 = \text{SO}_3'' = 4,42;$$

$$R_0 = \text{OH}' = 5,10.$$

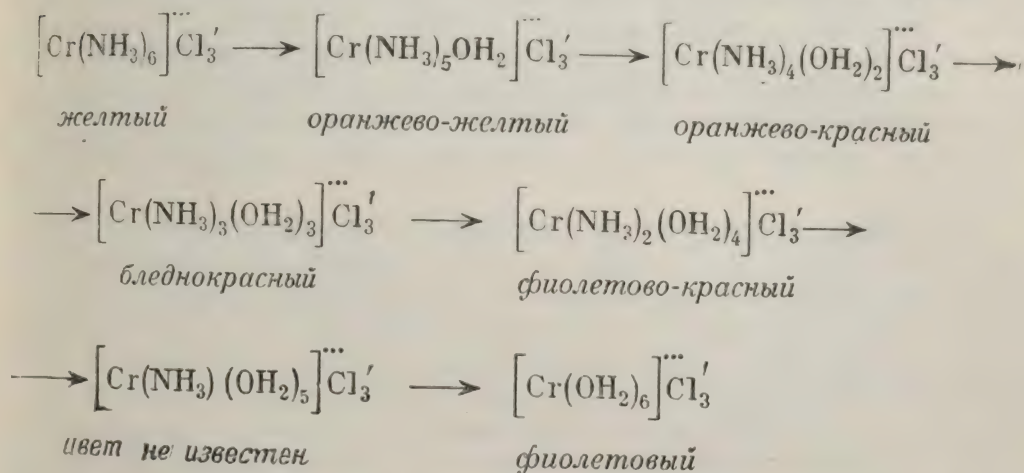
Из приведенных данных легко видеть, что с повышением величины рефракции способность вхождения аниона во внутреннюю

сферу возрастает. Таким образом, одной из причин способности вхождения молекул и ионов во внутреннюю сферу являются поляризационные свойства.

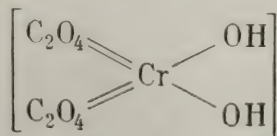
Вхождение во внутреннюю сферу отрицательно заряженных ионов связано с выходом из сферы молекул воды.

Следовательно, при наличии в растворе тех или иных кислотных остатков возможно образование комплексных соединений различного состава, т. е. соединений хрома различной природы. Кислотные остатки, находящиеся во внутренней сфере, не дают обычных ионных реакций и, следовательно, не могут быть открыты приемами качественного анализа без предварительного разрушения комплексного иона.

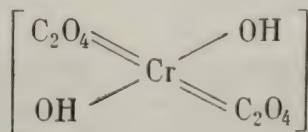
Замена во внутренней сфере одних ионов или молекул другими часто сопровождается отчетливым изменением окраски комплекса. Это подтверждается примерами хлористых соединений хрома:



Такое явление может зависеть не только от замены одних молекул другими, но и от различного расположения комплексно присоединенной воды или кислотных остатков. В этом случае мы сталкиваемся с изомерными комплексными соединениями, когда два соединения с совершенно тождественным химическим составом имеют разное внутреннее строение, а следовательно проявляют разные химические и физические свойства. Во внутренней сфере неоднородного комплекса возможно расположение групп или молекул в *цис*- и *транс*положениях. Примеры *цис*- и *транс*соединений:



циссоединение



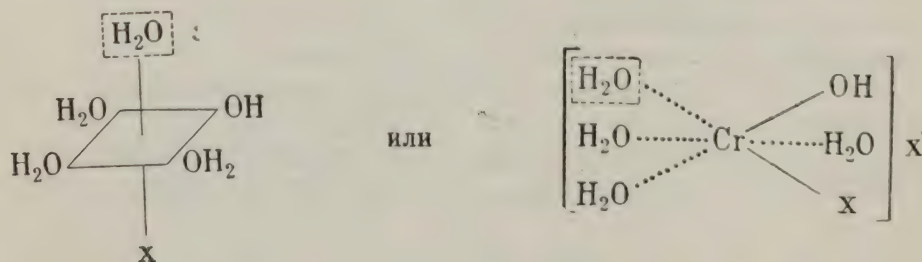
трансоединение

Координированные в комплексных сферах заместители влияют друг на друга при условии их взаимного трансрасположения.

Влияние оказывается на противоположную группу и выражается в ослаблении или упрочении ее связи с центральным атомом. Это явление называется закономерностью транс-влияния, которая была открыта академиком И. И. Черняевым в 1926 г. [6] на основе большого опытного материала. Согласно закономерности транс-влияния, место реакции во внутренней сфере комплекса всегда находится в транс-положении по отношению к кислотному остатку. Это значит, что молекулы и радикалы, находящиеся на одной координате с анионом, связаны с центральным атомом более лабильно и легко замещаются или вытесняются во внешнюю сферу.

Различное пространственное расположение заместителей во внутренней сфере неоднородного комплекса имеет большое практическое значение и может заметно влиять на процесс хромового дубления. Если мы будем рассматривать механизм взаимодействия хромовых соединений с активными группами коллагена, как образование внутрикомплексных соединений, то реагирование дубителя с белком можно частично объяснить закономерностью транс-влияния.

В хромовых соединениях, содержащих трансактивные группы, такие, как: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и OH^- , аквогруппы расположены преимущественно в транс-положении к указанным анионам. Энергия взаимной поляризации комплексообразователя с кислотными группами SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ значительно больше, чем энергия взаимной поляризации между комплексообразователем и аквогруппой. Вследствие этого связь между комплексообразователем и аквогруппой ослабляется; аквогруппа становится более лабильной и легко может замещаться активными группами коллагена. Так, например, в соединении



(где x — одновалентный кислотный остаток) наиболее лабильной молекулой воды будет та, которая находится на одной координате с кислотным остатком (молекула воды обведена пунктиром).

Активность хромовых комплексов при связывании с белками должна увеличиваться от $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}x'$ до $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3x_3]$ и

уменьшаться
кислотный о

Хромов
вая гидроок
Поэтому ре
Вернер
сколько от
а именно:
аквогруппы

Основ
завшее, что
лизуются.

[С
гексо

Хром
дают дуб
Поск
равновес
вправо и
лотный
кислоты
в исходн

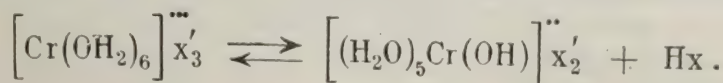
Осн
изменен
саци и
многояд
несколы
атома з
менно с
Не
 CO_3 ; S

уменьшаться от $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{x}_3]$ до $[\text{Crx}_6]$, где x — одновалентный кислотный остаток или OH' -группа.

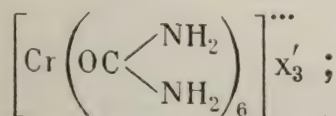
ГИДРОЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

Хромовые соли в водном растворе сильно гидролизуются, давая гидрооксосоединения, или, иначе, основные соли окиси хрома. Поэтому реакция растворов хромовых солей кислая.

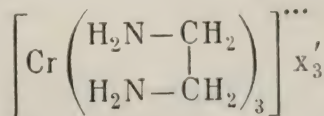
Вернер и Пфейфер [7] трактуют гидролиз хромовых солей несколько отлично от обычных наших представлений о гидролизе, а именно: они рассматривают его как отщепление водорода от аквогруппы:



Основанием для такого взгляда послужило наблюдение, показавшее, что хромовые соли, не содержащие аквогруппы, не гидролизуются.



гексамочевинохромовая
соль



триэтилендиаминохромовая
соль

Хромовые комплексы, неспособные гидролизываться, не обладают дубящими свойствами.

Поскольку реакция гидролиза характеризуется положением равновесия, постольку прибавление в раствор щелочи сдвигает ее вправо и может таким образом перевести аквокомплекс или кислотный комплекс в гидрооксокомплекс. Наоборот, прибавление кислоты останавливает гидролиз и переводит основную соль в исходную.

МНОГОЯДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Основные соли окиси хрома в водном растворе испытывают изменения, которые можно рассматривать как особый вид конденсации и полимеризации. В результате таких явлений образуются многоядерные соединения, т. е. соединения, у которых одно или несколько координационных мест около какого-нибудь центрального атома заняты координированными группами, связанными одновременно с другим центральным атомом.

Некоторые радикалы (например, NH_2 ; OH ; SO_4 ; NO_2 ; C_2O_4 ; CO_3 ; SO_3 и др.) способны находиться во внутренней сфере одно-

временно двух центральных атомов, соединяя как бы мостиком два комплексных иона в один. Два комплексных иона могут связаться не только одним, но также двумя и тремя мостиками; три общих мостика, по заключению И. И. Черняева [8], являются пределом многоядерных соединений. Этот предел объясняется стереохимическими причинами:

1) два октаэдра могут касаться друг друга углами; тогда получается соединение с одним мостиком;

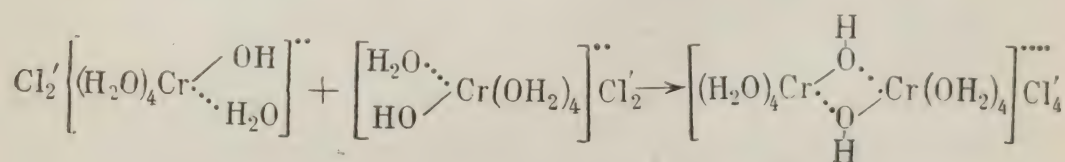
2) если два октаэдра соприкасаются ребром, соединение будет с двумя мостиками;

3) при соприкосновении двух октаэдров гранью образуется соединение с тремя мостиками.

Процесс конденсации соединений хрома связан с удалением аквогруппы из внутренней сферы и образованием нового комплекса вследствие одновременного нахождения группы во внутренней сфере двух центральных атомов.

Процесс этот носит название олификации (оляции), а гидрооксогруппы образовавшегося соединения называются олгруппами.

Схема образования олсоединения может быть представлена в следующем виде:



октоакводидихромтетрахлорид

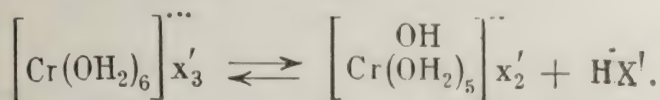
Основные соли, имеющие две или более гидрооксогруппы, дают олсоединения, имеющие несколько атомов хрома. Такое превращение гидрооксосоединений в олсоединения приводит к образованию многоядерного хромового комплекса с постепенным увеличением размеров. Такой переход имеет весьма важное значение для дубящих свойств этих соединений. Чем крупнее частица хромсоединения, тем быстрее она будет фиксироваться гольем.

Особенностью олсоединений является их устойчивость к действию кислот. При добавлении к олсоединению кислоты в течение некоторого времени оно остается неизменным. Устойчивость олифицированных групп основного хлористого и серноокислого хрома настолько велика, что позволяет четко различать олифицированные и неолифицированные группы [9]. При стоянии раствора, в который прибавлена кислота, происходит постепенный переход олсоединения в основную соль и основной соли в нейтральную в степени, соответствующей количеству прибавленной кислоты.

Стиасни [4] рассматривал явление олификации как процесс, идущий во времени — медленно при обычной температуре и быстро

при повышенной. Наблюдающееся повышение кислотности при стоянии растворов хромовых солей есть результат образования гидрооксо-, ол- и оксосоединений.

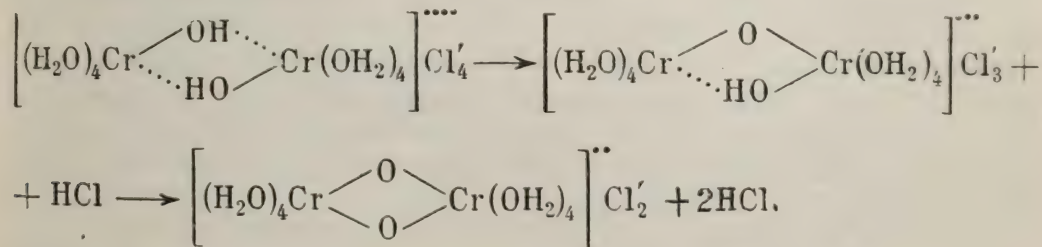
При растворении хромовой соли в воде наступает гидролиз; гидролитическое равновесие устанавливается тотчас же:



Основная соль сейчас же начинает олифицироваться. Вследствие этого нарушается равновесие гидролиза и гидролиз идет дальше с образованием новой свободной кислоты, которая и обуславливает повышение кислотности.

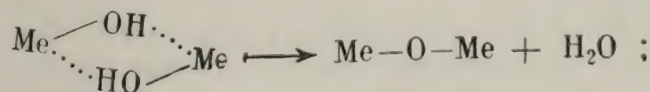
Дальнейшие изменения, которые происходят в растворах олифицированных хромовых солей, носят название старения и связаны с образованием оксосоединений.

Под влиянием старения или нагревания гидроксильная группа олсоединений выделяет ион водорода и центральные атомы связываются посредством кислорода, образующего мостик:



Оксосоединения отличаются большой стойкостью по отношению к действию кислот.

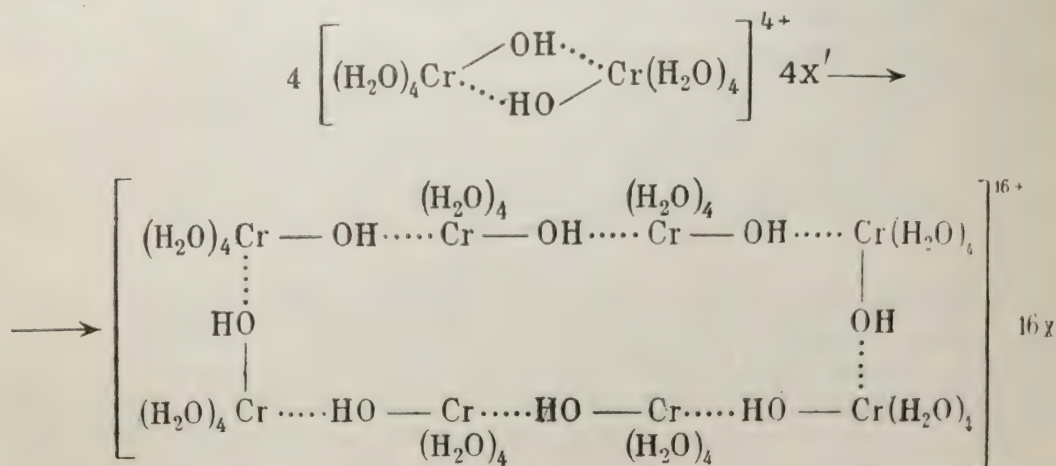
По некоторым представлениям [10] переход из олсоединений в оксосоединения происходит по следующей схеме:



что же касается понижения pH, связанного с этим процессом, то это явление объясняют происходящим гидролизом, который возможен вследствие содержания в растворе соединений различных основностей.

Изменения в растворах хромовых солей связаны не только с образованием ол- и оксосоединений, но и с происходящей вместе с тем полимеризацией, которая также приводит к увеличению размера молекул соединений.

Схема процесса полимеризации дана Стиасни в следующем виде:



Изменения дубящих хромовых соединений указывают на то, что в их растворах происходят явления более сложные, чем простые ионные изменения.

Работа Е. Прейс [11], проведенная совместно с профессором Н. П. Песковым по изучению сульфитхромовых комплексов оптическими методами, показала, что комплексообразование в хромовых растворах идет непрерывно. Авторы приходят к выводу, что если бы в растворе имелся один какой-нибудь комплекс, то коэффициенты абсорбции не должны были бы изменяться. Наблюдаемое расхождение кривых говорит о присутствии в растворе больше чем одного комплекса.

Дальнейшие исследования А. Л. Зайдес под руководством Н. П. Пескова [12] сульфитхромкомплексов показали, что при кипячении сернокислого хрома происходит изменение с образованием из катодного соединения смеси катионно-анионной.

При добавлении сульфита не было признаков достижения предельного состояния, указывающего на образование вполне определенного комплекса.

Работы Л. М. Волштейна [13] по изучению комплексных соединений хрома с простейшими аминокислотами также указывают на непрерывность изменения комплексов в растворах.

Весьма важным фактором, изменяющим состав хромовых соединений, является склонность различных кислотных радикалов вступать во внутреннюю сферу. Один кислотный радикал может быть вытеснен другим.

При нагревании хромсульфатных соединений с формиатами, или ацетатами, или оксалатами сульфатогруппа, находящаяся во внутренней сфере комплекса, замещается и переходит в ионогенное состояние. В результате этого происходит изменение состава и заряда комплексного иона. Так, например, при добавлении к рас-

твору основ
входит во
в анионно
Добав
ческих к
плекса не
Радик

комплекс
к основн
личиваю
бавление
зом, в рас
следующи

1) вх

плекса, в

процесс з

литов, пр

нием вел

2) ги

выделени

заряда к

3) ол

веса ком

знака зар

4) об

лотности

5) п

веса и с

Пер

необходи

практиче

Осно

ляется с

ных груп

Дуб

в состав

группа;

ма. Не

ральным

в резул

твору основного хромсульфата сульфата натрия сульфатогруппа входит во внутреннюю сферу и соединение переходит из катионного в анионное.

Добавление к основным хромовым соединениям солей органических кислот приводит к вытеснению из внутренней сферы комплекса не только аквогрупп, но и радикалов неорганических кислот.

Радикалы органических кислот образуют очень устойчивые комплексы с хромом; добавления солей органических кислот к основным хромовым соединениям до определенного предела увеличивают дубящую способность хромсоединений; дальнейшее добавление приводит к снижению дубящей способности. Таким образом, в растворах солей трехвалентного хрома можно констатировать следующие явления:

1) вхождение кислотных остатков во внутреннюю сферу комплекса, выход из сферы и замена одного остатка другим; этот процесс зависит от температуры, концентрации, наличия электролитов, природы соли и природы остатка; сопровождается изменением величины и знака заряда комплекса;

2) гидролиз, приводящий к образованию основных солей и выделению свободной кислоты, а также к изменению величины заряда комплекса;

3) олификацию, способствующую увеличению молекулярного веса комплекса, изменению степени дисперсности без изменения знака заряда, но с повышением кислотности раствора;

4) образование оксосоединений, связанное с повышением кислотности раствора и изменением величины заряда комплекса;

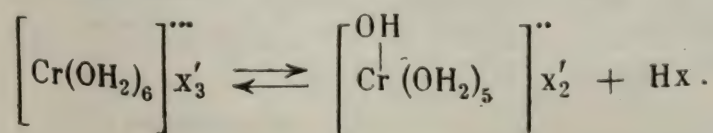
5) полимеризацию, приводящую к изменению молекулярного веса и степени дисперсности комплекса.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

Переходя к описанию свойств отдельных солей окиси хрома, необходимо определить некоторые характеристики их, важные для практического применения этих солей.

Основность. Одной из характеристик солей окиси хрома является основность хромового сока, показывающая число гидроксильных групп, находящихся во внутренней сфере хромового комплекса.

Дубящим действием обладают только такие соединения хрома, в составе комплексного иона которых находится гидроксильная группа; они обычно называются основными солями хрома. Небольшое дубящее действие, проявляемое на практике нейтральными солями, принадлежит основным солям, образующимся в результате гидролиза:



Для кожевенного и мехового производства наиболее важно определение числа ОН-групп, так как эти группы в дубящих соединениях хрома могут находиться только во внутренней сфере комплекса. Величина, характеризующая число ОН-групп, находящихся во внутренней сфере комплекса, была названа Шорлеммером числом основности; оно выражает процентное отношение валентностей хрома, связанных с гидроксильными группами, ко всем его валентностям:

$$\frac{\text{ОН, связанные с Cr}}{\text{весь хром}} 100.$$

Но число гидроксидов, связанных с хромом, полученное по методу, предложенному Шорлеммером, меньше действительной величины. Следовательно, число основности не соответствует тому определению, которое дано Шорлеммером.

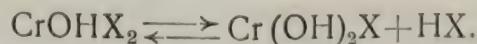
Шорлеммером был предложен следующий метод определения числа основности. 5 мл разбавленного раствора хромовой соли доводят водой до объема в 100 мл и нагревают до кипения, затем быстро титруют 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина до появления бледно-розового цвета. При этом определяют кислоту, связанную с хромом и свободную.

Для определения величины числа основности необходимо еще установить содержание хрома в растворе. Содержание хрома определяют гипосульфитным способом [14].

Если a — число мл 0,1 н. раствора тиосульфата, а b — количество мл 0,1 н. NaOH, то разность $a - b$ даст число эквивалентов ОН, связанных с хромом, так как один атом хрома связывает три ОН-группы. Следовательно, число основности будет:

$$\frac{a - b}{a} 100.$$

Такое определение числа ОН-групп, связанных с хромом, не соответствует действительности, так как хромовый сок содержит свободную кислоту, т. е. происходит гидролиз. При применении олигооксосоединений количество свободной кислоты может быть значительно больше, чем это определяется данным уравнением гидролиза:



Во всех случаях правильной было бы определять, что число основности сока есть величина, равная 100 минус количество свободной и связанной с хромом кислоты в процентах, взятое по отношению к кислотному эквиваленту хрома:

$$\text{Число основности} = 100 - \frac{\text{свободная и связанная с Cr кислота}}{\text{содержание Cr}} 100.$$

Из этого
гидроксидов
основности,
определения

Для н
ций опре
Экспериме
хрома по
при конце
если прим
то можно
не оттитр
индикатор
кислоты -

Титр
NaOH «к
ного для
кислоту
ной с х
выше, с
кислоты.
Чис

Ото

Ес
В
числом
состоя
в сока
ние им
заклю
ного к
гидро
рован
С
пенью
ности

Из этого следует, что величину, характеризующую количество гидроксидов, связанных с хромом, надо обозначать не числом основности, а степенью основности, что более соответствует определению, данному Шорлеммером, т. е.

$$\text{Степень основности} = \frac{\text{ОН, связанные с Cr}}{\text{весь Cr}} 100.$$

Для нахождения степени основности нужен способ, позволяющий определить свободную кислоту раствора хромовой соли. Экспериментальные исследования некоторых основных солей окиси хрома показали, что кислотность неолифицированного соединения при концентрации 1 г/л Cr соответствует $\text{pH} = 3-4$. Следовательно, если применить индикатор с резкой точкой перехода при $\text{pH} = 3$, то можно с достаточной точностью определить свободную кислоту, не оттитровывая вместе с ней кислоту, связанную с хромом. Таким индикатором может служить калийная соль *p*-бензолсульфоновой кислоты — азобензиланилина (пределы перехода $\text{pH} = 1,9-3,3$).

Титруя первоначально в присутствии этого индикатора 0,1 н. NaOH «на холоду» порцию раствора хромовой соли, приготовленного для определения числа основности, мы получим свободную кислоту (в мл 0,1 н. NaOH). Тогда количество кислоты, связанной с хромом, будет $b-c$, где b имеет значение, указанное выше, c — количество мл NaOH, идущее на титрование свободной кислоты.

Число гидроксидов равно:

$$a - (b - c) = a - b + c.$$

Отсюда:

$$\text{Степень основности} = \left(\frac{a - b + c}{a} \right) 100.$$

Если $c = 0$, то степень основности равна числу основности.

В практике могут встречаться дубильные соки с одинаковым числом основности, но с неодинаковой степенью основности. Такое состояние указывает на разный состав комплексных соединений в соках, а, следовательно, разные свойства их. Последнее положение имеет большое значение в практике хромового дубления. Оно заключается в том, что количество хромсоединения, фиксированного коллагеном, зависит не только от присутствия в комплексе гидроксильных групп, но и от природы анионных групп, координированных вокруг иона хрома.

С повышением основности сока разница между числом и степенью основности хромовой соли уменьшается. В пределах основности сока, при которых обычно производят дубление, разница

становится минимальной. Последнее подтверждается следующими экспериментальными данными Стиасни в % [4]:

Число основности	Степень основности
0,0	22,0
16,0	24,0
28,2	31,4
37,9	40,1

Поэтому понятно, что между этими двумя значениями основности технических хромовых соков почти никакой разницы нет.

Кислотные остатки, находящиеся во внутренней сфере комплекса, можно определить по разности между общим количеством соответствующих кислотных групп и количеством их, находящихся в ионизированном состоянии. Общее количество Cl и SO_4 может быть определено в растворе после окисления трехвалентного хрома в хромат обычными методами весового анализа. Число кислотных остатков, находящихся в ионогенном состоянии, для SO_4^{--} можно определить бензидиновым методом [15].

Степень олификации. Большое значение для характеристики дубящих свойств хромовых соков имеет степень олификации. Степень олификации хромовых соединений определяют следующим образом. Гидроксилы олифицированного комплексного иона не подвергаются воздействию сильной неорганической кислоты до тех пор, пока олифицированный комплекс не подвергнется деолификации. Устойчивость олифицированных групп основного хрома настолько велика, что позволяет четко различать олифицированные и неолифицированные группы. Для этого определения пользуются следующими методами: к раствору хромового сока (концентрация хрома 0,1 %) прибавляют избыточное количество 0,1 н. HCl . Несвязанная HCl немедленно титруется 0,1 н. NaOH .

Количеством HCl , прореагировавшей с хромовым раствором, определяют число неолифицированных гидроксильных групп. Другую порцию хромового сока кипятят с 0,1 н. HCl и по охлаждении титруют непрореагировавшую соляную кислоту. Количество соляной кислоты, прореагировавшей в данном случае, соответствует сумме олифицированных и неолифицированных гидроксильных групп.

Разница между результатами второго и первого титрования соответствует количеству олифицированных гидроксильных групп.

Степень олификации вычисляют по следующей формуле:

$$S = \frac{b - a}{a - a} 100\%,$$

где a — число мл 0,1 н. HCl , прибавленное к определенному количеству хромового сока; b — количество мл 0,1 н. NaOH , израсходованное на обратное титрование HCl на холоду; a — число мл 0,1 н. NaOH , взятое для обратного титрования кипяченого раствора.

Число помутнения. Важной характеристикой хромового сока является число помутнения. Этот показатель выражается в мл 0,1 н. раствора NaOH, которое необходимо добавить к раствору хромового соединения на 25 мг Cr в 25 мл сока, чтобы вызвать появление мути.

Н. В. Чернов [7] считает, что число помутнения является косвенной характеристикой степени основности и агрегативной устойчивости хромовой соли.

Изучению числа помутнения различных хромовых соков посвящено большое количество работ. На основании результатов этих работ некоторые исследователи делают вывод о зависимости числа помутнения только от основности сока, другие связывают эту характеристику с величиной pH сока, третьи с природой хромового комплекса в растворе.

В табл. 33 показаны числа помутнения при аналитической и приведенной основности, полученные в работе И. П. Страхова [16] по изучению хромовых соков, приготовленных с применением различных восстановителей хрома.

Таблица 33

Состав соков	Число основности в %	Число помутнения в мл 0,1 н. NaOH при основности	
		аналитической	33%-ной
Бихромат, серная кислота и глюкоза	41,3	1,66	2,39
Бихромат восстановленный SO ₂	33,7	2,4	2,34
Бихромат, серная кислота и дубильная грязь	39,5	1,2	1,75
Бихромат, серная кислота и хлопковые очесы	42,7	2,2	3,04
Бихромат, серная кислота и сульфитцеллюлозный экстракт	38,6	1,3	1,46
Бихромат, серная кислота и сосновые опилки	41,5	1,0	1,9

Из данных табл. 33 видно, что при одном и том же соке числа помутнения находятся в прямой зависимости от основности сока. В различных соках при одной и той же основности числа помутнения резко отличаются. Эти опыты дают основание считать, что число помутнения зависит главным образом от агрегативной устойчивости хромового соединения. В свою очередь, агрегативная устойчивость зависит от природы хромового комплекса.

СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА, ПРИМЕНЯЮЩИЕСЯ ПРИ ДУБЛЕНИИ

Выше указывалось, что дубящим действием обладают такие соединения хрома, в составе комплексного иона которых находится гидроксильная группа. Надо, чтобы комплексный ион имел не один, а несколько атомов хрома; величина этого комплекса должна быть значительной. Стиасни [4] предполагает, что величина молекул хро-

мового комплекса находится в пределах полукolloидных величин частиц. Далее он указывает на проявление дубящих свойств соединений только при достаточной величине их молекул.

Таким образом, комплексы, которые играют роль в получении дубящих растворов, принадлежат к типу многоядерных конденсированных комплексов.

Рентгенографические исследования А. Л. Зайдес [17] показали, что расстояние в 8,4 Å по диаметру аморфного кольца в растворе основной хромовой соли в 2—3 раза превышает обычно полученные величины этого расстояния у небольших молекул в жидкостях. Это показывает, что комплексы основной хромовой соли более крупные по сравнению с нормальными неконденсированными молекулами.

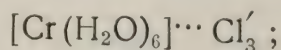
Величина молекул основных хромовых соединений зависит от основности, степени олификации и природы групп, находящихся во внутренней сфере комплекса. Эти факторы обуславливают получение дубящей частицы весьма сложного состава.

Прежде чем начать изучение особенно сложных основных соединений хрома, применяемых на практике, рассмотрим однородные хромовые комплексы, обладающие дубящим действием.

Хлориды хрома. Сначала рассмотрим хлориды хрома, на которых лучше всего можно изучать дубящее свойство хромовых солей.

Имеются следующие хлориды хрома [4]:

CrCl_3 — окрашен в персиковый цвет; в воде нерастворим;
 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — сине-серого цвета; в воде и в спирте растворим, в ацетоне нерастворим; структурная формула:



$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — светлозеленого цвета; растворим в воде, спирте и ацетоне;

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — темнозеленого цвета; растворим в воде, спирте и ацетоне;

$\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — темнозеленого цвета; растворим в воде, спирте и ацетоне;

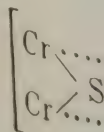
$\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — темнозеленого цвета; растворим в воде, спирте и ацетоне.

Вернер принимает, что соль состава $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ имеет ассоциированные частицы воды.

В водных растворах хлоридов хрома постепенно устанавливается равновесие между гексаакво-, пентаакво- и тетрааквоформами. В холодном разбавленном растворе находится почти 100% гексааквоформы.

При кипячении раствора этой соли цвет меняется от фиолетового до зеленого, что характеризует вхождение $\frac{2}{3}$ хлора во вну-

треннюю сф
 фиолетовым
 Прибав
 образования
 хлорионов
 хром-хлорид
 При дл
 и образова
 возрастает.
 ности, что
 Стояние ра
 ному пони
 в олсоедин
 Основ
 ров хромх
 сфере; в н
 вательно,
 образом
 нонов в о
 на холоду
 кислотност
 кипяченнь
 перехода
 процесс у
 Суль
 сложнее
 применяю
 фатных с
 ной Стиа



треннюю сферу комплекса. При охлаждении раствор становится фиолетовым.

Прибавление NaCl к раствору хлорида хрома благоприятствует образованию зеленой формы; в силу увеличения концентрации хлорионов они входят во внутреннюю сферу комплекса. Растворы хром-хлоридов гидролизуются.

При длительном стоянии растворы подвергаются олификации и образованию оксосоединений, причем кислотность их медленно возрастает. Длительное кипячение способствует увеличению кислотности, что связано с олификацией и образованием оксосоединений. Стояние раствора, подвергнутого кипячению, приводит к постепенному понижению кислотности вследствие перехода оксосоединений в олсоединения.

Основные хромхлориды, получаемые подщелачиванием растворов хромхлоридов, никогда не содержат хлора во внутренней сфере; в них весь хлор находится в ионогенном состоянии. Следовательно, основные хлориды хрома представляют собой главным образом катионные комплексные ионы. Анионных комплексных ионов в основных хромхлоридах не наблюдается. Приготовленные на холоду соки основных хромхлоридов при стоянии повышают кислотность в силу образования ол- и затем оксосоединений. Прокипяченные растворы при стоянии понижают кислотность вследствие перехода оксосоединений в олсоединения. Добавлением кислоты процесс ускоряется.

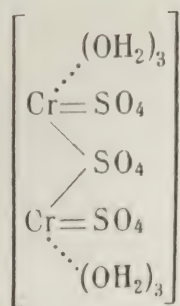
Сульфаты хрома. Сернокислый хром по строению значительно сложнее хлорного. Особенно это касается основных солей, которые применяются при дублинии. Для лучшего понимания строения сульфатных соединений приводим краткий обзор их по схеме, изложенной Стиасни [4]:

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ — безводный хромсульфат; окрашен в персиковый цвет; в воде нерастворим;

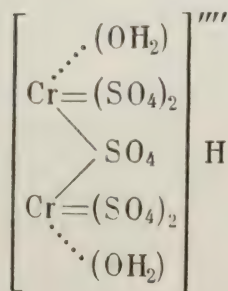
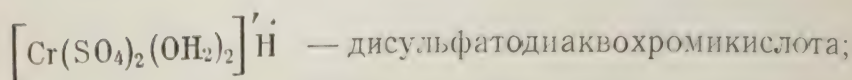
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]_2^{+++}(\text{SO}_4)_3^{---}$ — гексааквохромсульфат; в твердом состоянии окрашен в бледнофиолетовый цвет; в воде растворим; цвет раствора фиолетовый;

$\left[\begin{array}{c} \text{Cr} \cdots \cdots (\text{OH}_2)_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cr} \cdots \cdots (\text{OH}_2)_5 \end{array} \right]^{++++} (\text{SO}_4)_2^{--}$ — сульфатодекаакводихромсульфат; в кристаллическом состоянии не получен; является составной частью хромсульфатных соков;

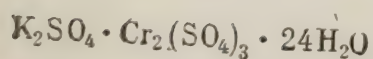
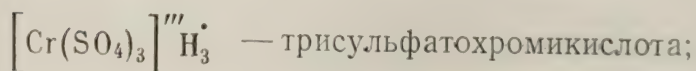
$\left[\text{Cr} \begin{array}{c} \diagup \text{SO}_4 \\ \diagdown \end{array} (\text{OH}_2)_4 \right]_2^+ \text{SO}_4^-$ — сульфатотетрааквохромсульфат; может быть обнаружен только в растворе;



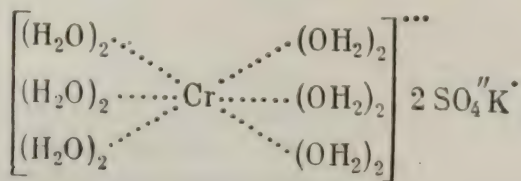
— трисульфатогексаакводихром; растворы его на холоду не дают реакции с BaCl_2 , однако радикал SO_4'' постепенно выходит из малоустойчивого комплекса и переходит в ионное состояние;



$\dot{\text{H}}_4$ — пентасульфатодиахромикислота;



или $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — хромовые квасцы; представляют собой додекааквохромкалий сульфат:



Таким образом, как и в хлориде $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, мы имеем ассоциированные частицы воды. Хромовые квасцы кристаллизуются в большие темнофиолетовые кристаллы удельного веса 1,828; растворимость в воде: при 20° — 17%, при 25° — 24,4%.

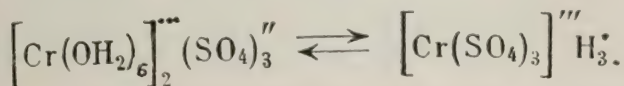
Кроме к
сиро-фиолето
шенно не кр
ную массу, к
натриевых к
так и в горя
Хромовы
лой среде и
в качестве
Для сул
образование
кислотных
положитель
Между кра
а именно:

При н
гается впр
Разба
т. е. перев
Старе
сульфатны
хлоридов.
Следу
нений в р
творях хр
Приб
кислотнос
тацией и
трация в
ность, а
сферу к
 NaCl .
Так,
катионны
с 4 до 1
хромсул
и с 4 до
наблюда
стве 4%
Пр

Кроме калиевых, имеются также натриевые квасцы серо-фиолетового или серо-зеленого цвета. Натриевые квасцы совершенно не кристаллизуются, а превращаются в густую пастообразную массу, которая при остывании затвердевает. Растворимость натриевых квасцов несколько хуже, чем калиевых, как в холодной, так и в горячей воде.

Хромовые квасцы получают восстановлением хромпика в кислой среде или как побочный продукт в некоторых процессах, когда в качестве окислителя употребляется бихромат.

Для сульфатов хрома наиболее характерным является легкое образование анионных комплексов. По Вернеру, при вхождении кислотных остатков во внутреннюю сферу можно получить как положительные, так и отрицательные комплексные ионы хрома. Между крайними членами ряда существует подвижное равновесие, а именно:



гексааквохром-
сульфат

трисульфато-
хромикислота

При нагревании концентрированных растворов уравнение сдвигается вправо.

Разбавление действует в том же направлении, что и старение, т. е. переводит анионные комплексные ионы в катионные.

Старение и нагревание также влияют на кислотность хромсульфатных растворов, как и на кислотность растворов хромхлоридов.

Следует отметить, что олификация и образование оксосоединений в растворах хромсульфатов протекают быстрее, чем в растворах хромхлоридов.

Прибавление NaCl к растворам хромсульфата повышает их кислотность. Увеличение кислотности объясняется сильной гидратацией ионов натрия и хлора, в силу чего увеличивается концентрация водородных ионов. Прибавление Na₂SO₄ понижает кислотность, а также увеличивает вхождение SO₄-групп во внутреннюю сферу комплекса, чему способствует и прибавление к раствору NaCl.

Так, например, Густавсоном [18] было обнаружено снижение катионных комплексов с 96 до 88% и увеличение незаряженных с 4 до 12% при добавлении в раствор 2 молей NaCl на 1 моль хромсульфата (33%-ной основности) и соответственно с 96 до 82% и с 4 до 14% при добавлении 0,5 моля Na₂SO₄; в последнем случае наблюдалось также образование анионных комплексов в количестве 4%.

Прибавление кислот HCl и H₂SO₄ тормозит вхождение в ком-

плекс SO_4 -групп при старении, а в растворах кипяченых способствует выходу SO_4 из комплекса.

Препятствие вхождению SO_4 -групп во внутреннюю сферу комплекса не означает, что сульфатные группы совсем в нее не входят. По данным некоторых исследователей [10], нагревание фиолетовых хромовых квасцов в избытке серной кислоты образует комплекс, содержащий около двух эквивалентов сульфата на один хром в комплексной форме и один эквивалент в ионогенном состоянии.

Увеличение избытка серной кислоты до 250% не показывает увеличения комплексно связанного сульфата.

Добавление к основным хромсульфатам солей органических кислот при соответствующих концентрациях изменяет состав комплекса до превращения катионного комплексного иона в анионный. Например, катодное перемещение изменяется на анодное при одной молекуле оксалата на каждый атом хрома.

На основании указанных выше данных следует, что основные хромсульфатные соединения бывают как анионные, так и катионные. Основные катионные хромсульфатные соединения, в отличие от хромхлоридных, в растворе всегда имеют часть связанных комплексно с хромом кислотных остатков, т. е. вместе с OH' - и акво-группами координированы SO_4'' -группы. У основного анионного сульфата хрома число SO_4'' -групп, находящихся во внутренней сфере, больше, чем у катионного основного сульфата хрома.

Кроме анионных и катионных комплексных ионов в растворе основного хромсульфата содержатся незаряженные комплексы. По данным Густавсона [18], хромсульфат 33%-ной основности имел от 7 до 21% незаряженных комплексных соединений.

Таким образом, основные хромсульфаты отличаются от основных хромхлоридов: 1) содержанием SO_4 -группы в комплексе; 2) присутствием анионных соединений; 3) более быстрой олификации; 4) меньшей степенью основности, при которой появляется муть в момент подщелачивания (в хромхлоридах при основности 30%, в хромсульфатах — 14%); появление мути в хромсульфатных соединениях при более низкой основности происходит из-за более полной олификации, в результате чего образуются частицы большого размера, которые являются агрегативно неустойчивыми.

Дубящее действие хромсульфатных соединений резко отличается от действия соединений хромхлоридных.

Карбонатохромкомплексы. Карбонатохромкомплексы до сих пор не выделены в изолированном состоянии. Но их существование доказано в хромовых соках, получаемых подщелачиванием содой. Образование карбонатохромкомплексов при подщелачивании содой растворов хлоридов и сульфатов хрома доказывается косвенным путем: разные числа помутнения соков, подщелоченных содой или едкой щелочью; число основности соков, подщелоченных содой, ниже, чем соков, подщелоченных едкой щелочью; из этого следует, что сода расходуется не только на повышение основности (введе-

ние гидрооксидов
комплекс ка
В резул
бенно хром
комплексные
дующий пр
только гидр
моля соды
ностью 66,6

CrCl_3

В дейс
Если с
комплексов
с основнос

$2\text{CrH}_3 +$

Факт
а некотор
механизм
денными
В пр
натные
комплекс

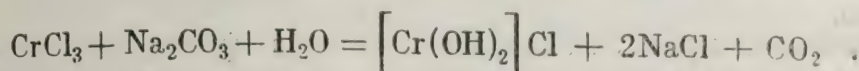
$\text{Cr} <$
 $\text{Cr} <$

На
указыва
Так
что кос
разруш
бавлен
Су
лей, су

22 3

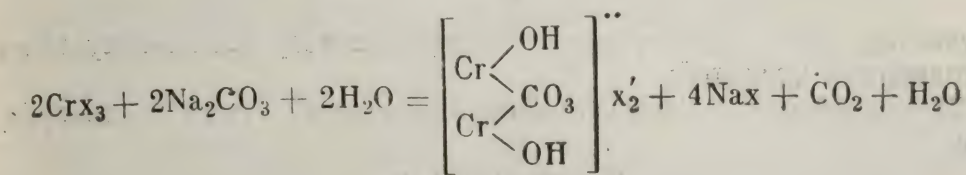
ние гидрооксогрупп), но частично и на введение в хромовый комплекс карбонатных групп.

В результате повышения основности хромхлоридных и особенно хромсульфатных растворов содой образуются сложные комплексные соединения. Подтверждением этого может быть следующий пример. Если бы реакция протекала с образованием только гидрооксохромкомплексов, то при расходовании одного моля соды на моль хромхлорида мы получили бы раствор с основностью 66,6%.



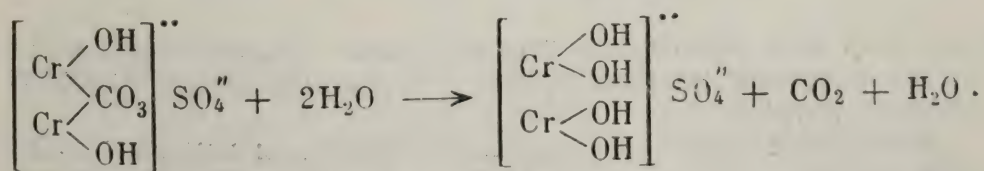
В действительности основность получается значительно ниже.

Если бы реакция шла с образованием только карбонатохром-комплексов при том же расходовании соды, сок получился бы с основностью 33,3% согласно уравнению:



Фактически основность сока получается не 66,6% и не 33,3%, а некоторой средней величины. Это указывает на более сложный механизм образования хромкомплексов, чем предусмотрено приведенными уравнениями.

В процессе старения или более быстро при нагревании карбонатные комплексы разрушаются с образованием гидрооксохром-комплексов по схеме [4]:



На этот процесс разрушения хромкарбонатных комплексов указывают повышение основности соков и понижение pH [4].

Такое изменение карбонатных комплексов обуславливается тем, что координационная связь карбонато группы сравнительно легко разрушается при наличии в растворе сильных кислот, даже в разбавленном состоянии.

Сульфитохромкомплексы. По данным некоторых исследователей, сульфитохромкомплексы образуются при действии сульфита

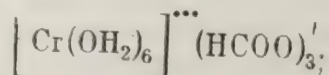
натрия на растворы хромовых солей. В результате этого получают сульфитосульфатокomплексы анионного типа. При стоянии такие растворы выделяют сульфитный комплекс, свободный от SO_4^{2-} -групп.

Исследования, проведенные под руководством Н. П. Пескова [11; 12], показывают, что при добавлении к основному сернокислому хрому сульфита комплексообразование не заканчивается даже при 50 молях сульфита на 1 атом хрома.

Оптические и электрофоретические исследования этих авторов говорят о присутствии в растворе больше чем одного типа комплексов.

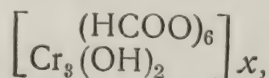
Формиаты хрома. Различают три типа формиатов, характерных и для солей других одноосновных органических кислот:

1) гексааквохромформиат:



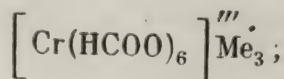
получается при растворении дигидрооксотетрааквохромсульфата с муравьиной кислотой;

2) гексаформиатодигидрооксотрихромовые соли — трихром-соль:



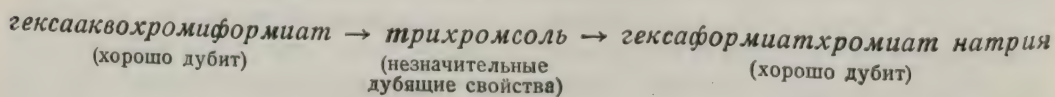
где x — одновалентный кислотный остаток; этот комплекс получается при нагревании гидрата окиси хрома с муравьиной кислотой;

3) гексаформиатохромиат:



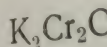
получается при длительном стоянии после смешения концентрированного раствора нитрата хрома с избытком концентрированного формиата натрия.

В процессе старения указанные соединения изменяются. Изменение всех трех типов соединений кратко может быть представлено в виде следующей схемы (одновременно мы показываем и дубящее действие):

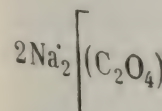
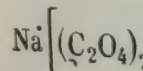


Образование формиатных комплексов также может происходить при добавлении к дубящим техническим сокам формиата

натрия. В это
комплексы с у
Хромокса
называются т
вокислый ион
различают: м
вание моноок
прибавлением
хромсульфата
хромхлоридов
и сульфата к
комплексы, к
кислотные ост
вление наряд
щелочью пр
обладающих
комплексы п
лотой. Так, н
при восстано



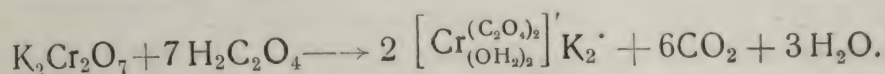
При до
миаты с пре
ратуре:



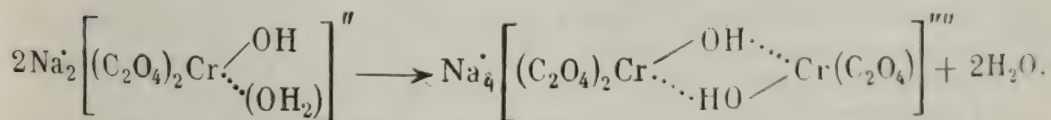
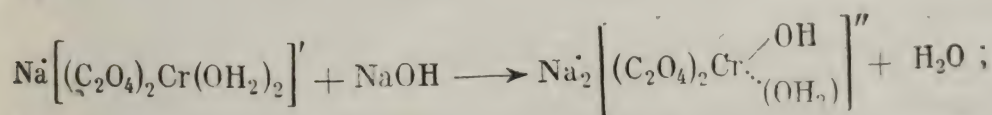
О дубя
ся против
показывают
По нашему
вании пров
примененн
лирование
с этим сое
состава.
Образ
может про
восстанови
органическ

натрия. В этом случае вероятнее всего образуются более сложные комплексы с участием формиатных групп.

Хромоксалатные соединения. Хромоксалатными соединениями называются такие, в комплексный ион которых внедрился щавелевокислый ион. По количеству щавелевокислых ионов в комплексе различают: монооксалаты, диоксалаты и триоксалаты. Существование монооксалатов обнаружено только в растворах; их получают прибавлением при нагревании щавелевой кислоты к основным хромсульфатам; они могут быть получены также из нормальных хромхлоридов и сульфатов прибавлением к ним щавелевой кислоты и сульфата калия или оксалата калия. Первоначально возникают комплексы, которые наряду с оксалатогруппой содержат другие кислотные остатки; в силу этого раствор показывает анодное направление наряду с катодным. Подщелачивание монооксалатов едкой щелочью приводит к образованию гидрооксооксалатохромосей, обладающих дубящим действием. Кроме того, хромоксалатные комплексы получают восстановлением бихромата щавелевой кислотой. Так, например, диоксалатохромовые соединения получают при восстановлении хромпика щавелевой кислотой:



При добавлении щелочи получают гидрооксооксалатохромнаты с превращением их в олсоединения при повышенной температуре:



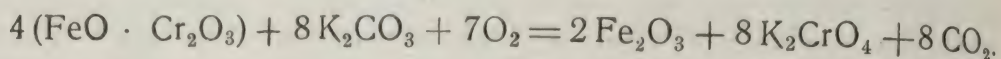
О дубящем действии натрийтетраоксалатодиолхромната имеются противоречивые заключения. Исследования Густавсона [19] показывают, что это соединение обладает дубящим действием. По нашему мнению, сделать окончательное заключение на основании проведенных опытов не представляется возможным, так как примененные методы экспериментов не обеспечивают полного изолирования тетраоксалатодиолхромната. Вероятнее всего, что вместе с этим соединением присутствуют в растворе комплексы другого состава.

Образование хромкомплексов с участием оксалатных групп может происходить и при восстановлении хрома органическими восстановителями. В этом случае в результате неполного окисления органического вещества образуется щавелевая кислота, которая

своим остатком внедряется в комплекс и обуславливает его сложную природу.

Соли шестивалентного хрома. Соли шестивалентного хрома являются солями хромовых кислот. Для кожевенного производства значение имеют соли щелочных металлов этих кислот, главным образом бихроматы. Но не менее важное значение имеют монохроматы.

Монохроматы (хромат натрия и калия) получают окислительной прокалкой хромистого железняка (хромита) с соединениями щелочных и щелочноземельных металлов:



Прокаленную массу выщелачивают горячей водой с добавлением K_2CO_3 для перевода труднорастворимого хромата кальция в хромат калия. Полученный раствор хромата калия в дальнейшем обрабатывают серной кислотой; при этом хромат калия переводится в бихромат.

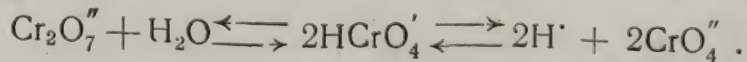
Соединения шестивалентного хрома в виде хромата калия или натрия могут поступать на кожевенные заводы.

Хромат натрия Na_2CrO_4 кристаллизуется в желтых кристаллах из водного раствора при температуре ниже $19,5^\circ\text{C}$ с 10 частицами воды; растворимость в воде при 0° — 31,7% от веса воды, при 100° — 126%. Хромат калия K_2CrO_4 кристаллизуется без воды в виде лимонножелтых кристаллов; растворимость в воде при 0° — 57,1%, при 100° — 85%.

В водном растворе монохроматов наряду с CrO_4^{--} -ионами всегда имеются $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ -ионы, причем в разбавленных растворах и щелочных растворах присутствуют главным образом ионы CrO_4^{--} . Подкисление раствора сдвигает равновесие в сторону образования бихромата, вследствие чего прибавка кислоты к раствору монохромата изменяет цвет в оранжево-красный.

Получение бихроматов происходит, как указано выше, обработкой монохроматов серной кислотой.

Бихромат натрия кристаллизуется с двумя частицами воды; растворимость в воде при 0° — 163%, при 98° — 433%. Бихромат калия кристаллизуется из водных растворов безводным — в виде больших оранжево-красных пластинок; растворимость в воде при 0° — 4,6%, при 100° — 94,1%. Растворы бихроматов в силу гидролиза имеют слабокислую реакцию. Обусловлено это тем, что ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ реагирует с водой, образуя ионы H^+ и CrO_4^{--} по уравнению:



На кожевенные заводы поступает главным образом бихромат натрия, из которого восстановлением хрома получают дубящие хромовые соединения.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОКОВ ДЛЯ ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ

Исходными веществами для приготовления дубильных хромовых соков могут быть хромовые квасцы, бихромат или монокромат и отходы химических заводов, применяющих хромпик в качестве окислителя (производство антрахинона, акрихина, некоторых эфирных масел, бензойной кислоты, хинона и др.).

Использование хромовых соков химических заводов является весьма выгодным с общей народнохозяйственной точки зрения. В условиях химического производства окислительная энергия шестивалентного хрома используется для производства различных продуктов химической промышленности.

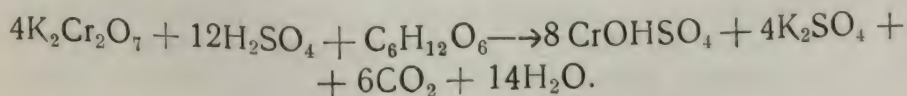
Кожевенная промышленность для приготовления хромовых дубильных соков должна максимально использовать отходы химического производства, поскольку этот способ является наиболее экономичным. В настоящее время кожевенные заводы готовят хромовые дубильные соки в основном из бихромата.

Приготовление дубильных соков из бихромата. Поскольку наши кожевенные заводы практикуют приготовление хромовых дубильных соков из бихромата, рассмотрим этот процесс. Процесс заключается в восстановлении бихромата, чаще органическими веществами в присутствии серной кислоты, и получении основных солей окиси хрома необходимой основности. В качестве восстановителя в принципе можно применять все вещества, которые в горячих концентрированных растворах восстанавливают хромовую кислоту. К числу таких веществ из неорганических соединений относятся: сернистый газ, сульфиты, бисульфиты, гипосульфиты, сульфиды, нитраты.

Из органических соединений в практике применяются: глюкоза, мелясса, глицерин, сульфитцеллюлозный экстракт, хромовая стружка, древесные опилки, хлопковые очесы и т. д. Первые три предусмотрены методикой кожевенных заводов СССР.

В процессе восстановления хрома органические вещества окисляются не полностью. Поэтому в дубящих соках образуются продукты окисления в виде органических соединений (муравьиная, уксусная, иногда щавелевая кислота, альдегиды и др.).

Окисление органических веществ теоретически должно происходить до образования воды и углекислоты, что в действительности не наблюдается. По этой причине для восстановления приходится брать органических веществ больше, чем требуется, согласно стехиометрическому уравнению. Например, при восстановлении глюкозой:



Из этого уравнения следует, что для восстановления бихромата теоретически требуется 15,3% глюкозы, на практике же, чтобы довести реакцию восстановления до конца, берут больше.

Присутствие в соках органических кислот как побочных продуктов окисления восстановителей приводит к изменению состава комплексного иона хрома. Такое изменение объясняется способностью анионных групп органических кислот входить во внутреннюю сферу комплекса и обуславливать его свойства. В зависимости от природы восстановителя количество и характер продуктов окисления различны. Это, в свою очередь, оказывает влияние на образование хромовых комплексов. Таким образом, природа хромового комплекса зависит от применяемого восстановителя.

И. П. Страхов [20] при исследовании хромовых соков, полученных с помощью различных восстановителей, нашел разнообразную миграцию хромовых комплексов. Это видно из табл. 34, где показано направление переноса комплексных ионов хрома при электрофорезе хромовых соков.

Таблица 34

Состав соков	Основность в %	Направление переноса комплексных ионов
Бихромат, серная кислота и глюкоза	41,3	К катоду, меньше к аноду
Бихромат, серная кислота и глицерин	43,2	К аноду и к катоду (одинаково)
Бихромат, серная кислота и сульфитцеллюлозный экстракт	38,6	Только к аноду
Бихромат, серная кислота и хлопковые очесы	42,7	
Бихромат, серная кислота и дубильная грязь	39,5	
Бихромат, серная кислота и сосновые опилки	41,5	К аноду и незначительно к катоду
Бихромат и сернистый газ	33,7	
Бихромат и щавелевая кислота . .	37,6	

Из данных табл. 34 следует, что комплексные ионы в зависимости от восстановителя заряжены по-разному. Объяснить это явление можно только тем, что вследствие неполного окисления восстановителя в соках образуются вещества различной природы неодинаково способные входить во внутреннюю сферу комплекса. В результате получаются комплексы разного состава. Опытные данные И. П. Страхова [20] показали, что при дублении голя выростка перечисленными в табл. 34 соками получают кожи с разными величинами температуры сваривания и усадки при пробе на «кип». Это свидетельствует о зависимости получаемых свойств кожи от природы хромового комплекса. Связывание хромовых

соединений г
хова [21], зав
ных групп, н
вокруг иона

По хара
туры сварив
вые сока, пр
располагают
влением глк
том — сосно
хлопковыми

Пригото
расчете хро
хромовых со
уравнениями

Число
дующей фор

где B — ст
Отсюда
такой вид:

где X — од

где $\frac{X}{2}$ — д

Колич
соединени
следующи
Соста
мной:

Таки
лоты:

соединений гольевым веществом, по данным работы И. П. Страхова [21], зависит не только от количества в комплексе гидроксильных групп, но и от природы анионных групп, координированных вокруг иона хрома.

По характеру влияния на свойства кожи (снижению температуры сваривания и увеличению усадки при пробе на кип) хромовые соки, приготовленные с применением разных восстановителей, располагаются в следующем порядке: сока, полученные восстановлением глюкозой и глицерином — сернистым газом и гипосульфитом — сосновыми опилками — сульфитцеллюлозным экстрактом — хлопковыми очесами.

Приготовление хромовых соков с заданной основностью. При расчете хромовых солей и расхода серной кислоты для получения хромовых соков определенной основности Н. В. Чернов пользуется уравнениями, приведенными ниже.

Число гидроксидов, связанных с хромом, определяется по следующей формуле:

$$m = \frac{B \cdot 3}{100},$$

где B — степень основности.

Отсюда уравнения для расчета хромовых солей принимают такой вид:

$$\text{Cr(OH)} \frac{B \cdot 3}{100} X \frac{3(100 - B)}{100},$$

где X — одновалентный кислотный остаток;

$$\text{Cr(OH)} \frac{B \cdot 3}{100} \left(\frac{X}{2} \right) \frac{3(100 - B)}{100},$$

где $\frac{X}{2}$ — двухвалентный кислотный остаток.

Количество серной кислоты, которое требуется, чтобы получить соединение заданной основности, может быть определено согласно следующим соображениям.

Состав соли заданной основности a может быть выражен формулой:

$$\text{Cr(OH)} \frac{3a}{100} \text{SO}_4 \frac{300 - 3a}{2 \cdot 100}.$$

Таким образом, на один атом хрома потребуется серной кислоты:

$$\frac{300 - 3a}{2 \cdot 100} \text{ молей.}$$

В хромпике два атома хрома. Следовательно, на один моль хромпика необходимо серной кислоты:

$$\frac{300 - 3a}{2 \cdot 100} 2 = \frac{300 - 3a}{100} \text{ молей.}$$

Кроме того, один моль серной кислоты нужен для связывания двух атомов калия. Таким образом, всего кислоты для получения основной соли хрома заданной основности на 100 частей $K_2Cr_2O_7$ требуется

$$\frac{400 - 3a}{100} \text{ молей.}$$

Поскольку молекулярный вес хромпика равен 294, а серной кислоты — 98, для определения количества весовых частей H_2SO_4 пользуются следующим уравнением:

$$n = \frac{(400 - 3a) 98 \cdot 100}{294 \cdot 100} = \frac{400 - 3a}{3} = 133,3 - a, \quad (A)$$

где n — количество 100 %-ной H_2SO_4 на 100 кг $K_2Cr_2O_7$;
 a — основность соков в %.

Потребное количество серной кислоты обычно рассчитывают по формуле:

$$n = 133,3 - a.$$

В случае применения соляной кислоты, количество, вычисленное по этой формуле, надо умножить на $\frac{748}{10 \cdot K}$, где K — содержание HCl в технической кислоте в %. Это выражение основано на следующих соотношениях: 98 частей H_2SO_4 эквивалентно 73 частям HCl , поэтому 100 частям H_2SO_4 соответствует количество соляной кислоты, равное

$$\frac{73 \cdot 100}{98 \cdot K} = \frac{748}{10 \cdot K}.$$

Приведенные выше уравнения для расчета калиевого хромпика вполне могут быть применены для расчета и натриевого хромпика, так как их молекулярный вес в этом случае можно принять одинаковым.

Выведенная формула (A), показывающая числовые соотношения количества кислоты и основности хромового сока, справедлива до тех пор, пока при восстановлении хрома не образуются другие кислоты, обладающие способностью связывать хром и, следовательно, понижать основность. Например, окисление глюкозы при восстановлении хрома происходит с образованием различных органических кислот, снижающих основность сока.

Таким образом, совпадение величин основности, вычисленной

и найденной,
 теля происхо

В практ
 скими вещес
 нием кислот
 хромового д

Опыт по
 раствор бихр
 мого сока с
 примерно на
 от природы
 а также по
 глюкозы и у
 летучих кис

Хромов
 способами:

1) к го
 влять восст

2) к г
 приливать

3) к р
 приливать

Данны
 основности
 риалов при

Последовател

(Бихромат -
 100 ч.

(Бихромат -
 100 ч.

(Серная ки
 100 ч.

Из д
 влений г
 ные усл
 исследов
 ходимо
 влять ра

и найденной, возможно в том случае, если окисление восстановителя происходит без образования и потребления кислоты.

В практике, как правило, хром восстанавливают органическими веществами, окисление которых сопровождается образованием кислот. Несмотря на это при расчетах для приготовления хромового дубящего сока можно пользоваться формулой (А).

Опыт показывает, что при добавлении глюкозы в горячий раствор бихромата и серной кислоты величина основности получаемого сока снижается по сравнению с вычисленной ее величиной примерно на 3—4%. Но эта цифра может колебаться в зависимости от природы кислоты (H_2SO_4 или HCl), количества ее и глюкозы, а также последовательности добавок. При применении избытка глюкозы и уменьшении расхода кислоты количество образующихся летучих кислот возрастает.

Хромовые соки из бихромата можно получать следующими способами:

- 1) к горячему раствору бихромата и кислоты медленно добавлять восстановитель при перемешивании;
- 2) к горячей смеси восстановителя и бихромата медленно приливать кислоту;
- 3) к разбавленной смеси кислоты и восстановителя постепенно приливать раствор бихромата.

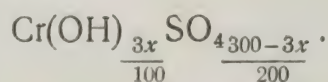
Данные, приведенные в табл. 35, указывают на зависимость основности хромового сока от последовательности загрузки материалов при восстановлении хрома [4].

Таблица 35

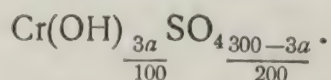
Последовательность введения количества материалов при приготовлении хромового сока	Основность сока в %	
	вычисленная	полученная при горячем титровании
(Бихромат + серная кислота) + глюкоза 100 ч. 100 ч. 24,2 ч.	33,3	33,1
(Бихромат + глюкоза) + серная кислота 100 ч. 23,32 ч. 100 ч.	33,3	30,7
(Серная кислота + глюкоза) + бихромат 100 ч. 23,32 ч. 100 ч.	33,3	31,3

Из данных, приведенных в табл. 35, видно, что при приготовлении глюкозных соков необходимо строго соблюдать установленные условия работы. Большой опыт практики и многочисленные исследования дубящих свойств этих соков показывают, что необходимо к горячему раствору бихромата и кислоты медленно добавлять раствор восстановителя.

Если основность приготовленного хромового сока отличается от заданной, его подкисляют или подщелачивают. Для подсчета количества кислоты или щелочи Н. В. Чернов [7] рекомендует следующий метод. Если основность полученного сока равна x , то формула соединения будет:



Формула соединения заданной основности a будет:



Если $x > a$, то на один атом хрома надо добавить серной кислоты

$$\frac{300 - 3a - 300 + 3x}{200} = \frac{3(x - a)}{200} \text{ молей.}$$

Если $x < a$, то на каждый атом хрома добавляют едкого натра

$$\frac{3(a - x)}{100} \text{ молей.}$$

При содержании в 1 л сока v граммов хрома надо добавить серной кислоты

$$\frac{3(x - a) \cdot v}{200 \cdot 52} 98 = 0,0283 \cdot v(x - a) \text{ г/л.}$$

Едкой щелочи потребуется

$$\frac{3(a - x) \cdot v}{200 \cdot 52} 40 = 0,0231 \cdot v(a - x) \text{ г/л.}$$

В практике для подщелачивания применяют исключительно соду, количество которой должно быть в 1,2 раза больше количества NaOH. Подщелачивание содой «на холоду» сразу не дает необходимой степени основности; основность вследствие образования карбонатокомплексов получается всегда меньше, чем при подщелачивании едким натром. При длительном стоянии или при нагревании карбонатокомплексы разрушаются и основность повышается.

Приготовление соков из хромпика и глюкозы. Как указывалось выше, теоретически окисление глюкозы должно происходить до образования воды и углекислоты. В действительности же глюкоза до CO_2 и H_2O не окисляется. Поэтому для восстановления бихромата надо брать глюкозы больше примерно на 4 % от теоретически вычисленного количества.

Приготовление экстракта начинается с растворения хромпика в воде, которую в количестве 225—250 % наливают в освинцован-

ный или кр
ную кислот
Чан не
в противно
вследствие
димую в
пускают в
необходим
бурно. Ма
в объеме.
кипящем с
может пре
процесс, п
При д
лучают зн
козы.

Поряд
глюкозы л
бихромата
сульфитце

Приго
газом. Пр
всегда по
стандартн
основное
экстракт,
газом, не
образова

Проц
1) в
ляет сер

2) к
гревания

Про

ствии S

В р
протека

Na_2

Реа
стущени

Na_2

ный или кислотоупорный чан, куда прибавляют отвешенную серную кислоту.

Чан необходимо заполнять не более чем на одну треть объема, в противном случае часть раствора может вылиться через край вследствие бурной реакции. Чан должен иметь мешалку, приводимую в движение мотором. После заполнения чана мешалку пускают в ход и постепенно приливают раствор глюкозы; при этом необходимо соблюдать осторожность, так как реакция протекает бурно. Масса в чане сильно пенится и резко увеличивается в объеме. Однако необходимо поддерживать раствор в сильно кипящем состоянии, в противном случае реакция восстановления может прекратиться. Кроме того, повышение температуры ускоряет процесс, повышает основность соков.

При добавлении глюкозы в смесь бихромата и кислоты получают значительно меньше продуктов неполного окисления глюкозы.

Порядок приготовления, рекомендуемый в случае применения глюкозы лучше сохранять и при использовании для восстановления бихромата таких органических веществ, как глицерин, мелясса, сульфитцеллюлозный экстракт.

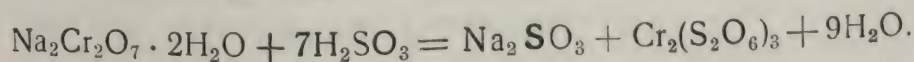
Приготовление соков из бихромата восстановлением сернистым газом. Преимущество этого метода в том, что при его применении всегда получают однородные результаты, а это способствует стандартности процесса дубления. При восстановлении образуется основное соединение хрома с числом основности 33,3%. Хромовый экстракт, приготовленный восстановлением бихромата сернистым газом, не содержит никаких побочных продуктов окисления, кроме образовавшегося сульфата натрия.

Процесс окисления SO_2 может протекать двояко:

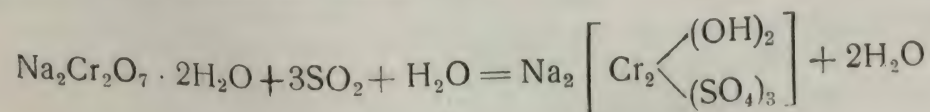
- 1) в разбавленных «на холоду» растворах бихромата он окисляет сернистую кислоту до дитионовой кислоты;
- 2) концентрированный раствор бихромата, особенно при подогревании, окисляет сернистую кислоту до серной.

Процессы восстановления бихромата, протекающие при действии SO_2 , выражаются приведенными ниже уравнениями [4].

В растворах, разбавленных при низкой температуре, реакция протекает следующим образом:



Реакция в концентрированных растворах, в особенности при сгущении до консистенции сиропа, имеет следующий вид:



При применении бихромата средних концентраций и пропускании SO_2 в нагретый до 70° раствор в соках обнаруживаются катионные и анионные комплексы [20].

Заводской метод приготовления такого экстракта описан И. И. Хохловым [22]. Натриевый хромпик растворяют в трехкратном количестве воды; в этот раствор при температуре 40° вводят сжигенную двуокись серы из бомбы под давлением. С целью рационального расходования SO_2 бомбу рекомендуют класть на весы и вводить в чан строго определенное количество газа. Теоретически на 100 кг бихромата надо 65,3 кг SO_2 , практически же ввиду неизбежной потери расходуется до 70 кг SO_2 .

По окончании восстановления хрома раствор нагревают до кипения для удаления избыточного количества сернистого газа.

Приготовление соков из хромовых квасцов и отходов химического производства. Приготовление соков из хромовых квасцов состоит в растворении и приведении их к заданной основности.

Ввиду медленной растворимости квасцов растворять их надо при непрерывном перемешивании или во вращающемся барабане. Подщелачивание, как правило, производят содой. Соду вводят в растворенном виде, медленно, небольшими порциями, все время перемешивая, во избежание образования гидроокиси хрома. Количество соды, необходимое для повышения основности, вычисляют, как указано выше.

При приготовлении дубильных соков из хромосодержащих отходов химического производства посредством нейтрализации содой излишней кислотности получают сока с неудовлетворительными дубящими свойствами. Причиной этого являются присутствующие в отходах органические вещества. Поэтому рекомендуется органические вещества в отходах использовать для восстановления хромпика.

В зависимости от количества органического вещества и кислоты в отходы вводят хромпик, который при повышенной температуре восстанавливается. В этом случае хромовые сока получают более стандартными, и отходы используются значительно эффективнее.

2. СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Изменения алюминиевых солей в растворах аналогичны изменениям солей трехвалентного хрома. Однако имеется целый ряд существенных отличий, которые сводятся к следующему. Существование ацидокомплексов, содержащих остатки минеральных кислот, в растворах алюминиевых солей не удается доказать, так как водой эти соединения легко разрушаются.

В первой стадии гидролиза алюминиевые соли гидролизуются слабее хромовых. Помутнение раствора начинается при меньшей добавке щелочи, чем помутнение растворов хромовых солей; при стоянии раствора оно исчезает.

Практически весьма важной особенностью алюминиевых солей является значительно бóльшая способность, чем у солей хрома, образовывать нерастворимые основные соли, которые выпадают в осадок в виде аморфных хлопьев при сравнительно низких величинах основности. По некоторым данным [7], растворы сульфата алюминия можно довести только до основности, равной 23%.

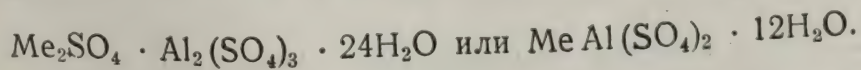
Алюминий имеет резко выраженную тенденцию к образованию прочных гидроксо- и оксоионов [5]. Образование оксо соединений и переход их в оксо соединения у алюминиевых солей протекает быстрее, чем у хромовых. Устойчивость оксо соединений алюминия к действию кислот значительно ниже устойчивости хромовых солей [7]. Стоявший или нагретый раствор алюминиевых солей полидисперсен, средняя величина частиц в нем меньше, чем в растворе хромовых солей.

Образование устойчивых ацидокомплексов с органическими кислотами (маскированные соединения) у солей алюминия проходит очень быстро. Добавление натрияацетата, реагирующего щелочно, не вызывает помутнения растворов алюминиевых солей, так как скорость комплексообразования превосходит скорость образования гидрооксо соединений. Добавление к основной соли алюминия натрийоксалата приводит к вытеснению из комплекса гидроксо групп, в результате чего раствор становится щелочным. Соединения алюминия способны образовывать внутрикомплексные производные с гидроксилсодержащими органическими соединениями. На примере алюминиевой соли и салициловой кислоты показано [23], что взаимодействие оксикислот происходит с образованием соли внутрикомплексного характера.

Для кожевенного производства имеют значение сернокислый алюминий (глинозем) и алюминиевые квасцы.

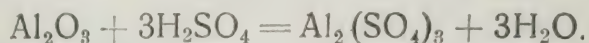
Сернокислый алюминий $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде. Технический сернокислый алюминий имеет вид плотных кусков, мелкокристаллического строения, белого цвета с зеленоватым оттенком, содержащим примесь солей закисного железа (FeSO_4).

Алюминиевые квасцы имеют следующую общую формулу:

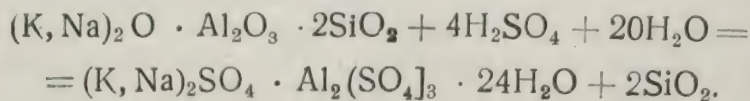


Они также растворяются в воде, но их растворимость ниже растворимости сернокислого алюминия. Основным сырьем для производства сернокислого алюминия служат каолин (белая глина) и

серная кислота. Серной кислотой пользуются для растворения содержащегося в глине алюмината по схеме:



Сырьем для получения алюминиевых квасцов является нефелин $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, получаемый при разделении апатитонефелиновой руды. При взаимодействии нефелина с серной кислотой образуется смесь калиевых и натриевых квасцов по реакции



После полной нейтрализации кислоты, кипячения и разбавления водой раствор отфильтровывают от шлама кремневой кислоты. Отделение калиевых квасцов от натриевых производится перекристаллизацией.

3. СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Опыт показал, что основные соли трехвалентных металлов обладают дубящими свойствами. Это относится и к соединениям трехвалентного железа. Дубление соединениями железа, хотя исторически и было предложено значительно раньше дубления хромовыми соединениями, но до настоящего времени не получило распространения, так как кожа железного дубления получается неудовлетворительного качества. Казалось бы, что соли трехвалентного железа должны придавать коже свойства, аналогичные придаваемым солями трехвалентного хрома. В действительности же этого не наблюдается. Причиной такого состояния является различие свойств основных соединений железа в сравнении с основными соединениями трехвалентного хрома. По данным советских исследователей: А. Л. Зайдес [24], Н. В. Чернова [25], С. А. Павлова [26], Г. А. Арбузова [27] и других, эти различия можно свести к следующему:

1. При гидролизе солей железа образуются нерастворимые соединения, которые приводят к сдвигу гидролитического равновесия и дальнейшему гидролизу исходных солей. В этом случае образуется в увеличивающемся количестве кислота, которая разрушает кожу при хранении.

2. Весьма важным отличительным признаком солей железа является переход из трехвалентного состояния в двухвалентное и обратно. В растворах солей железа существует равновесие между окисленной и восстановленной формой, следовательно, они представляют собой обратимую окислительно-восстановительную си-

стему. По это
в процессах
в двухвалент
так как двух
произойти ок
ствия соедин

3. Высоко
творимы в во

4. Основ
леза не подв
плохого дубя

5. Основ
ности начин

6. Дубя
образуют со

Н. В. Ч
дубления мо

железа, ион
Иначе говор

Чтобы предс
необходимо
с коллагено
железа мог
коллагена.

Исследо
доказано, ч
окисления п
нении. Для

мендуется
окислению
настоящего

кислоты и
ческие соед

в МТИЛП
заводах Со

В МТИ
комбиниро

железа в
ния и гид

В ЦН
солей жел

монной, в
Лучш
лот, содер
лочной ки

стему. По этой причине соли железа могут служить катализаторами в процессах окисления. Восстановление трехвалентного железа в двухвалентное на волокнах кожи приводит к раздубливанию ее, так как двухвалентные соли железа не дубят. Кроме этого, может произойти окисление белков кожи вследствие каталитического действия соединений железа.

3. Высокоосновные соли железа минеральных кислот не растворимы в воде.

4. Основные растворимые соли, например сульфатокисного железа не подвергаются олификации, что является одной из причин плохого дубящего действия их.

5. Основные соли сульфатокисного железа при 20%-ной основности начинают образовывать осадок гидроокиси железа.

6. Дубящие соединения железа с NH_2 -группами коллагена образуют соединения, которые легко гидролизуются водой.

Н. В. Чернов [25] считает, что более стойкую кожу железного дубления можно получить, применяя такую соль трехвалентного железа, ион которой должен реагировать как однозарядный катион. Иначе говоря, необходимо получать соединения высокой основности. Чтобы предотвратить осаждение таких высокоосновных соединений, необходимо изыскать пептизаторы, которые не реагировали бы с коллагеном. Получаемые таким способом основные соединения железа могут более прочно взаимодействовать с NH_2 -группами коллагена.

Исследованиями С. А. Павлова [26], А. Л. Зайдес [24] и других доказано, что соли трехвалентного железа являются катализаторами окисления коллагена, что приводит к разрушению кожи при ее хранении. Для предотвращения окислительного действия железа рекомендуется вводить в его соединения вещества, препятствующие окислению белка или восстановлению трехвалентного железа. До настоящего времени такими веществами являлись органические кислоты и их соли, сульфитцеллюлозный экстракт и другие органические соединения. Работы в этом направлении были проведены в МТИЛП, ЦНИКП УкрНИКП, КТИЛП и на многих кожевенных заводах Советского Союза.

В МТИЛП под руководством проф. Н. В. Чернова исследовали комбинированное железо-силикатное дубление, дубление солями железа в сочетании с гуминовыми кислотами, продуктами окисления и гидролиза древесины.

В ЦНИКП было исследовано влияние добавления к растворам солей железа солей органических кислот: молочной, янтарной, лимонной, винной, фталевой, салициловой и др.

Лучшие результаты при дублении дают соли органических кислот, содержащие оксигруппы, из названных соединений — соли молочной кислоты.

Исследования в УкрНИКП соединений сульфатокисного железа с сульфолигниновыми кислотами показали, что можно получить соединения железа с высокой основностью, не опасаясь выпадения осадка гидроокиси. Устойчивость железо-сульфитцеллюлозного сока увеличивается в результате внедрения во внутреннюю сферу комплекса остатков сульфолигниновых кислот. При этом наблюдается повышение рН системы вследствие уменьшения степени гидролиза железной соли.

Изучение железо-сульфитцеллюлозного дубления в производственных условиях показало, что свойства выдубленной этим способом кожи приближаются к свойствам красnodубных кож.

При предварительном хромировании голя с последующим дублением соединениями железа получается кожа неплохого качества [28].

ДУБЯЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Н. В. Чернов [25] считает, что наилучшей исходной солью железа для дубления является FeSO_4Cl , получаемая путем окисления хлором железного купороса. Железный купорос является очень доступной солью и может быть получен повсеместно как отход травильных ванн металлообрабатывающих заводов. Кроме того, химическая промышленность производит сернокислые окисные соли железа; к таким солям относится так называемый «коагулянт», вырабатываемый на сернокислотных заводах. Состав коагулянта приблизительно следующий [29]: сернокислая окисная соль железа — около 50—60 %, сернокислая закисная соль железа — около 10—15 %, свободная серная кислота — около 3—5 %; остальное количество составляют нерастворимые.

ПОРЯДОК ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДУБЯЩИХ ЖЕЛЕЗНЫХ СОКОВ

Порошкообразную сернокислую соль окиси железа настаивают в горячей воде (50—60°) в течение 8—12 час. Первые 2 часа смесь периодически перемешивают, затем оставляют в спокойном состоянии для отстаивания. Раствор осторожно сливают с осадка, а осадок вновь заливают водой. В течение первого часа жидкость перемешивают, затем оставляют отстаиваться в течение 3—4 час. Второй раствор сливают в первый; определяют основность полученного раствора и содержание в нем Fe_2O_3 . Для приготовления сока требуемой основности его нейтрализуют.

В качестве нейтрализатора можно употреблять соду, мел, доломит, известь. Если нейтрализующее вещество содержит кальций, то после нейтрализации сокам надо отстояться, затем их сливают с осадка сернокислого кальция.

4. ТЕОРИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ДУБЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С БЕЛКОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА С КОЛЛАГЕНОМ

Теория взаимодействия минеральных дубящих соединений с белковыми веществами имеет большое значение для практики дубления. Известно, что теория освещает путь практике. Правильное понимание механизма взаимодействия минеральных дубящих соединений с белковыми веществами дает направление для улучшения и рационального построения процесса дубления.

Теория минерального дубления развивалась постепенно, по мере развития общетеоретических знаний в области органической, биологической, коллоидной химии и, особенно, с развитием знаний о составе, свойствах, структурном строении коллагена и дубящих веществ.

Впервые процесс дубления пытались объяснить или только с химической или только с физической точки зрения. Таким образом, к объяснению сущности дубления привлекались две теории: химическая и физическая, которые с течением времени развивались и изменялись. Работ, посвященных изучению теории минерального дубления, известно большое количество. Особенно плодотворными являются исследования дубления, проведенные советскими учеными после Великой Октябрьской социалистической революции. Работы Н. В. Чернова [7 и 30], Г. Г. Поварнина [31], Г. А. Арбузова [32], С. И. Соколова [33], А. Н. Михайлова [34], И. Б. Басса [35] и других в той или иной мере освещают процесс дубления и характер взаимодействия дубящих соединений с белками голья. В отношении минеральных дубящих веществ наиболее полно разработана теория хромового дубления. Правда, механизм взаимодействия хромовых дубящих соединений с белками голья также полностью еще не изучен. В общем виде теоретические воззрения на процесс хромового дубления имеют два направления: химическое и адсорбционное.

1) теории химического направления признают взаимодействие соединения хрома с активными группами коллагена ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$);

2) теории адсорбционного направления объясняют взаимодействие дубящих соединений хрома с волокнами коллагена действием сил Ван-дер-Ваальса.

Сторонником второго направления в СССР является И. Б. Басс [35], который основным в дублении считает адсорбцию. Процесс дубления им рассматривается как взаимодействие между аквогелем коллагена и гидрозолем дубителя. По его мнению, этот процесс состоит из двух актов: 1) адсорбции — поверхностного сгущения и 2) диффузии — распространения дубителя между элементами тонкой структуры коллагена, а также сопутствующих этим актам вторичных явлений. Последние заключаются в изменении взаимодействующих систем в направлении сжатия, уплотнения отдельных элементов и дифференциации, т. е. расчленения структуры.

Зарубежные сторонники адсорбционной теории дубления считают [36], что процесс дубления основным сульфатом хрома состоит в осаждении соединения (основность 66,6%), обусловливаемым поглощением гольем кислоты из дифундирующего хромового сока. По их мнению, осаждение происходит внутри волокна и на его поверхности в легко обратимой форме. Такое заключение о процессе хромового дубления не соответствует действительности. Как известно, адсорбция является процессом экзотермическим. Из этого следует, что с повышением температуры количество адсорбированного вещества должно падать, а в действительности связывание коллагеном соединений хрома при этом увеличивается. Против адсорбционной теории дубления имеются и другие существенные возражения. Например, длительное воздействие воды или нормального раствора соляной кислоты на продукты дубления не раздубливает их. Это указывает на то, что в основе взаимодействия соединения хрома с коллагеном главная роль принадлежит химическому связыванию. Многочисленными исследованиями показано, что в процессе дубления соединениями хрома происходит взаимодействие в объеме, т. е. гетерогенная химическая реакция, ведущая к образованию типичного химического соединения. Вследствие этого важно установить природу химической связи соединения хрома с активными группами коллагена.

В 1913 г. Г. Г. Поварнин [31] рассматривал природу конечной реакции при минеральном дублении как закрепление в комплекс коллагена посредством $-\text{NH}_2$ - или $-\text{COOH}$ -групп. Он не имел достаточных данных утверждать, с какой из этих групп реагирует дубящее соединение хрома.

Позднее в 1921 г. Фрейденберг [37] обратил внимание на тенденцию атома хрома к координативному насыщению азотистыми соединениями (например, образование аминокромистых солей) и кислородными соединениями (образование хромсоединений, содержащих мочевины). По его мнению, эта тенденция является причиной связывания соединений хрома с коллагеном. Он предполагал, что происходит проникновение во внутреннюю сферу комплекса таких групп, как $-\text{NH}_2$; $-\text{NH}-$ и $-\text{CO}-$, с вытеснением из нее других координированных групп. Все шесть координационных мест атома хрома могут занять белковые группы, соединяя центральный атом хрома с коллагеном шестью связями.

Исходя из такого предположения, можно допустить, что любой хромовый комплекс должен обладать дубящей способностью. Опыт же показывает, что дубящими свойствами обладают только те хромовые комплексы, в которых содержатся гидроксильные группы. Те же хромовые комплексы, в которых гидроксильных групп не имеется и в которых они не могут образоваться вследствие вторичных процессов, например, гидролиза, не обладают дубящими свойствами [4].

Стиасни [4] рассматривает хромовую кожу как соединение, образованное взаимодействием побочных валентностей коллагена и

Теория взаимно
хромовой соли
валентности к
мовой соли —
рода гидрокси
дубления не т
роксильные г
величины. По
хрома происх
— $\text{NH}-\text{CO}-$
процесс дубле

Томас и
азотистой ки
дезаминирова
анионных хро
ний хрома с
кислотой, дал
вании этих со

Позднее,
хромовых ко
ман [38] и Г
ской точки и
плексами с
комплексами

По закл
зательством
с кислотным
с основными

Кроме т
вании колла
ной точек в
нейтральных
основании э
мowego ком
лентных и к

Однако
точки колла
гена с хро
в комплекс

Рентген
дес и С. И.
тельствуют
щественно п
данных рен
дубления х
по его мнен

В насто
вления утв

хромовой соли. Со стороны коллагена в этом участвуют побочные валентности карбонильной группы и атомов азота, со стороны хромовой соли — побочные валентности как самого хрома, так и водорода гидроксильной группы. При этом нужно помнить, что для дубления не только надо иметь соединения хрома, содержащие гидроксильные группы, но эти соединения должны быть достаточной величины. По теории Стиасни, присоединение дубящей частицы хрома происходит в полипептидной цепи по месту пептидных групп $-\text{NH}-\text{CO}-$. Работами других исследователей подобный взгляд на процесс дубления не подтверждается.

Томас и Фостер, затем Густавсон [4], обрабатывая коллаген азотистой кислотой с целью удаления аминогрупп, показали, что дезаминирование уменьшает связывание как катионных, так и анионных хромовых комплексов. Уменьшение связывания соединений хрома с коллагеном, предварительно обработанного азотистой кислотой, дало основание указать на участие аминогрупп в связывании этих соединений.

Позднее, при изучении взаимодействия катионных и анионных хромовых комплексов с коллагеном С. И. Соколов и Р. И. Фельдман [38] и Густавсон [39] обнаружили перемещение изоэлектрической точки исходного коллагена при дублении катионными комплексами с $\text{pH} = 5$ до $\text{pH} = 6,0-7,0$, а при дублении анионными комплексами с $\text{pH} = 5$ до $\text{pH} = 3,8-4,8$.

По заключению указанных исследователей, это является доказательством того, что катионные хромовые комплексы соединяются с кислотными группами коллагена, а анионные хромовые комплексы с основными группами.

Кроме того, С. И. Соколов и Р. И. Фельдман [38] при хромировании коллагена обнаружили смещение изоэлектрической и изоионной точек в одну сторону в отличие от смещения под действием нейтральных солей, когда оно направлено в разные стороны. На основании этого авторы пришли к выводу, что присоединение хромового комплекса к коллагену происходит с образованием ковалентных и координационных связей.

Однако следует отметить, что на изменение изоэлектрической точки коллагена влияют не только природа взаимодействия коллагена с хромкомплексом, но и кислотные группы, находящиеся в комплексном ионе хрома.

Рентгенографические исследования хромовой кожи А. Л. Зайдес и С. И. Соколова [40], Д. Ллойд [41] и А. Кюнцеля [42] свидетельствуют о том, что молекулы дубителя присоединяются преимущественно по месту боковых цепей. Н. В. Чернов [30] на основании данных рентгенографического анализа считает, что при хромовом дублении химической реакции с пептидной группой не происходит; по его мнению, реакция протекает в боковых цепях.

В настоящее время среди последователей химического направления утверждается представление о дублении, как о молекуляр-

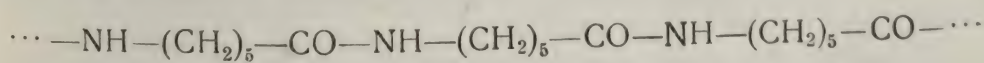
Впоследствии правильность такого строения для указанного соединения была подтверждена экспериментально [13]. По аналогии с этим, а также на основании целого ряда экспериментальных данных большинство исследователей в настоящее время рассматривает механизм взаимодействия дубящих соединений хрома с коллагеном как внутрикомплексное образование по типу «сшивания».

Однако имеются и такие данные, по которым «сшивание» рассматривается как координирование хромовым атомом только карбоксильных групп соседних цепей [44]. В доказательство такого взаимодействия приводят результаты спектрофотометрических исследований. Исследованные растворы хромовых квасцов, а затем хромовых квасцов с солянокислым метиламином и мочевиной (при $\text{pH} = 4,9$) дают идентичные кривые. При добавлении же к хромовым квасцам уксуснокислого натрия кривая резко изменяется. На основании этого опыта допускают, что аминогруппа не имеет склонности координироваться хромом в условиях дубления, тогда как карбоксильная группа способна образовывать стабильные координационные комплексные соединения с ионами хрома.

Далее в подтверждение такого взгляда приводят факт способности кожи хромового дубления поглощать кислоту, причем считают, что, вероятно, кислота поглощается некоординированными основными группами белка.

Однако подобные доводы не имеют достаточных оснований. Многочисленные опыты по деаминированию и сдвигу изоэлектрической точки коллагена при дублении катионными и анионными хром-комплексами подтверждают участие и карбоксильных и аминных групп в связывании соединений хрома.

Природу взаимодействия дубящих соединений хрома с коллагеном, как координирование amino- и карбоксильных групп смежных молекулярных цепей, объясняют исследования И. П. Страхова [21] по дублению коллагена, фиброина шелка и полиамидных волокон. Строение последних имеет следующий вид:



Структура макромолекулы полиамида линейная, нитевидная, лишенная боковых групп; она имеет сходство с макромолекулой белка, которое обуславливается присутствием в цепи амидных (пептидных) групп $-\text{NH}-\text{CO}-$.

Хромирование волокон полиамида и фиброина шелка имело целью выяснить роль пептидных групп в связывании дубящих соединений хрома. В этих опытах для дубления применялись хромовые соединения сравнительно элементарного состава. Дубящие соки приготавливали из хромхлоргидрата, сернокислого хрома повышением основности едкой щелочи и из $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — действием концентрированной серной кислоты при повышенной температуре с последующим увеличением основности едкой щелочью. Дубление производи-

лось при начальной концентрации 20 г/л Cr_2O_3 , время дубления — 96 час., с ежедневным перемешиванием. После дубления и 18-часовой пролежки образцы промывали до полного удаления несвязавшегося соединения хрома; затем их анализировали на содержание окиси хрома. Результаты анализа соков и дубленых образцов коллагена, фиброина шелка и полиамидных волокон приведены в табл. 36.

Таблица 36

Природа хромового соединения в растворе	Основ- ность в %	рН началь- ного раствора	Направление переноса комплексного иона	Содержание Cr_2O_3 на 100 частей белка и полиамида в		
				коллагене	фиброине	полиамиде
Хлорный хромгидрат + NaOH	33,78	2,8	К катоду	6,45	1,5	Нет
Серноокислый хром + NaOH	36,12	2,85		12,0	1,62	"
Гидрат окиси хрома + H_2SO_4 + NaOH	32,5	3,05	К аноду	9,27	1,34	"

Данные табл. 36 показывают резкую разницу в связывании хромовых соединений коллагеном и фиброином шелка. Выше было отмечено, что соединения хрома взаимодействуют с белками реактированием хрома с боковыми группами полипептидных цепей. Такой взгляд на процесс взаимодействия соединений хрома с белками подтверждается опытами по дублению коллагена, фиброина шелка и полиамида. Наибольшее связывание соединений хрома происходит с коллагеном, меньшее — с фиброином шелка. Полиамидные волокна, в которых совершенно отсутствуют боковые цепи с $-\text{COOH}$ - и $-\text{NH}_2$ -группами, не взаимодействуют с соединениями хрома. Меньшее химическое связывание соединений хрома с фиброином шелка, чем с коллагеном, может быть объяснено меньшим количеством свободных аминных и карбоксильных групп в фиброине шелка.

Дубление фиброина шелка и полиамидных волокон показало, что взаимодействия катионных и анионных соединений хрома с пептидными группами не происходит.

Дальнейшие исследования сводились к изолированию аминных групп посредством предварительной обработки коллагена формальдегидом [21]. Известно, что формальдегид реагирует с аминогруппами коллагена. Предварительная формальдегидная обработка коллагена должна была отразиться по-разному на связывании различных по заряду соединений хрома.

Для создания условий полного реагирования всех реакционно-способных групп формалирование коллагена продолжалось в течение 100 дней [21]; значение рН раствора поддерживалось в пределах 9,4—9,6, концентрация формальдегида в растворе 50 г/л. Фор-

мализованный коллаген промывали дистиллированной водой для удаления несвязавшегося формальдегида. Затем образцы были выдублены по тому же методу, что и неформализованный коллаген. После дубления и промывки образцы были подвергнуты анализу. Результаты связывания соединений хрома формализованным и неформализованным коллагеном показаны в табл. 37.

Таблица 37

Природа хромового соединения в растворе	Основность в %	Направление переноса комплексных ионов	Содержание Cr_2O_3 в % на 100 частей коллагена	
			неформализованного	формализованного
Основной хлорный хром	33,8	К катоду	6,45	6,36
Основной сульфат хрома	36,1		12,0	8,15
Основной сульфат хрома	33,0	К аноду	9,27	6,8

Результаты дубления формализованного коллагена показывают, что количество связанного катионного хромхлорида не зависит от того, свободны ли аминогруппы или они блокированы формальдегидом. И, наоборот, в случае дубления анионным хромсульфатом количество связанного соединения хрома зависит от того, в каком состоянии находятся аминогруппы. В нашем опыте наблюдается уменьшение количества связанных катионных хромсульфатных соединений. На первый взгляд кажется, что такое положение быть не должно, поскольку связывание катионного соединения хрома не зависит от того, прореагировали аминогруппы с формальдегидом или нет. Между тем в действительности наблюдается уменьшение связывания катионных хромсульфатных соединений. Это явление объясняется, как ранее нами было установлено [16], тем, что в процессе дубления изменяются состав и заряд хромового комплекса, если только анионные группы накапливающихся кислот способны к внедрению в его внутреннюю сферу.

Увеличение количества кислоты по отношению к соединению хрома в растворе объясняется тем, что, по причине поглощения коллагеном основного соединения хрома, гидролитическое равновесие нарушается вследствие образования в дубящей ванне дополнительного количества кислоты; анионные группы кислоты, внедряясь во внутреннюю сферу хромового комплекса, изменяют состав и заряд комплексного иона.

Из примененных в нашем опыте хромовых соединений катионный хромхлорид не подвергался изменению в процессе дубления в силу того, что ион хлора имеет очень незначительную способность к вхождению во внутреннюю сферу комплекса при этих условиях.

Катионный хромсульфат в процессе дубления вследствие увеличения количества серной кислоты в растворе по отношению

к остающемуся хрому изменяет состав и заряд комплексного иона. Поэтому катионный хромсulfат становится в процессе дубления анионным, и его взаимодействие с формализованным коллагеном в последующем периоде дубления происходит по типу взаимодействия анионных соединений хрома. Все эти факты показывают, что в процессе хромового дубления катионными хромовыми комплексами реакция в первую очередь происходит с карбоксильными группами, а при хромировании анионными хромовыми комплексами — с основными группами. При дублении катионными хромовыми комплексами вначале устанавливается электровалентное взаимодействие с карбоксильными группами, а аминные группы, находившиеся в солевой связи с карбоксильными группами, вследствие дальнейшего сдвига величины рН при нейтрализации входят во внутреннюю сферу хрома.

При дублении анионными хромовыми комплексами электровалентные взаимодействия осуществляются с основными группами.

Однако такой вид связывания соединений хрома с основными группами коллагена не является предельным. В следующей стадии может происходить дальнейшее вхождение во внутреннюю сферу хрома тех ионных групп коллагена, которые первоначально прореагировали электровалентно. Такому комплексному связыванию соединений хрома с основными группами боковых цепей коллагена способствует нейтрализация дубящей ванны в конце дубления и нейтрализация кожи после дубления. Вследствие дальнейшего сдвига значений рН происходит отщепление ионов водорода от аминок групп, которые вступают во внутреннюю сферу комплекса, заменяя молекулы воды и кислотные остатки.

Действие щелочей в конце дубления и при нейтрализации кожи также увеличивает активность карбоксильных групп в силу дальнейшей их ионизации. Поэтому карбоксильные группы легче проявляют внутрисферное взаимодействие с катионным комплексом хрома.

Кроме нейтрализации, на упрочение связи соединений хрома с коллагеном значительное влияние оказывает процесс сушки. При отнятии воды у кож в этом процессе происходит сближение молекул белка; в силу этого те карбоксильные и аминные группы коллагена, которые не вступили в комплексообразование с соединениями хрома, входят в его внутреннюю сферу. Подтверждением такого взаимодействия является более прочное связывание хромового комплекса с коллагеном после сушки. Это установлено раздубливанием хромовой кожи до и после сушки.

Таким образом, на основании современных исследований необходимо рассматривать механизм хромового дубления как взаимодействие катионных соединений хрома с коллагеном по типу образования внутренних комплексных соединений хрома с карбоксильными и аминными группами, а анионных соединений хрома с основными группами соседних цепей коллагена при установлении проч-

Теория взаимодействия
ных поперечных
«сшивания» молекул
пространственная
связь воды, тем
агентов.

Экспериментальное
хрома активными
вого характера
комплексы прочных
ляных цепей.
ходит только по
цепей.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В отличие от
модействии с
Причиной этого
соединений алкильных
ствие прочного
(подобного св
устойчивость к

Изучая вза
ния и хрома
к заключению,
с желатиной о
рые в хромов
устойчивые со
Дальнейший п
и сопровожда
Все же дубле
вает необрати
же факторов,
связанных ал
сутствия нейт

Связыван

выше 3,4 и в

Добавлен

способствует

Соли ор

комплексов, п

плексы орган

свойствами,

от комплексо

образовывать

ных поперечных связей между этими цепями. Вследствие такого «сшивания» молекулярных цепей коллагена образуется прочная пространственная структура, более устойчивая, чем голые, к действию воды, температуры, ферментов и других гидролизующих агентов.

Экспериментальное изучение механизма связывания соединений хрома активными группами различных белков и веществ небелкового характера показало, что катионные и анионные хромовые комплексы прочно не связываются с пептидными группами молекулярных цепей. Прочное связывание соединений хрома происходит только посредством amino- и карбоксильных групп боковых цепей.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ С КОЛЛАГЕНОМ

В отличие от солей хрома, дубящие соли алюминия при взаимодействии с коллагеном образуют малоустойчивые соединения. Причиной этого может быть меньшая стабильность комплексных соединений алюминия в сравнении с комплексами хрома. Отсутствие прочного связывания соединений алюминия с коллагеном (подобного связыванию соединений хрома) объясняет слабую устойчивость к воде кожи алюминиевого дубления.

Изучая взаимодействие желатины с солями железа, алюминия и хрома С. И. Соколов и Р. А. Дулицкая [45] пришли к заключению, что при реакции солей трехвалентных металлов с желатиной образуются соединения комплексного характера, которые в хромовых растворах преобразуются постепенно в более устойчивые соединения с одновременным выделением H^+ -ионов. Дальнейший процесс в растворах железа и алюминия идет иначе и сопровождается небольшим поглощением водородных ионов. Все же дубление высокоосновными соединениями алюминия вызывает необратимое связывание их с коллагеном и зависит от тех же факторов, что и хромовое дубление. Количество необратимо связанных алюминиевых солей зависит от основности соли и присутствия нейтральных солей.

Связывание соединений алюминия происходит только при pH выше 3,4 и возрастает с увеличением их основности.

Добавление поваренной соли к раствору сульфата алюминия способствует снижению связывания его коллагеном.

Соли органических кислот изменяют природу алюминиевых комплексов, повышая их устойчивость. Поэтому алюминиевые комплексы органических соединений обладают лучшими дубящими свойствами, чем сульфат алюминия, и отличаются устойчивостью от комплексов с неорганическими радикалами. Алюминий способен образовывать устойчивые внутрикомплексные соединения с гидро-

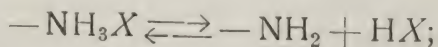
кислосодержащими органическими соединениями, например с пирокатехином и др. Тенденция к сочетанию с гидроксилсодержащими органическими соединениями позволяет применять соединения алюминия для обработки кож растительного дубления с целью повышения их термоустойчивости. Подробно это изложено при описании комбинированного дубления.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА С КОЛЛАГЕНОМ

Применение солей железа для дубления было предложено значительно раньше, чем применение соединений хрома. За длительный промежуток времени произведено колоссальное количество исследований дубления соединениями железа. Все же до настоящего времени этот метод не получил распространения в кожевенном производстве.

Достаточно большой опытный материал показывает, что из соединений железа дубителями являются окисные соли железа; закисные соли железа не могут применяться в качестве дубителей. Из окисных соединений дубящими свойствами обладают основные соли железа.

Высказанные выше положения о взаимодействии соединений хрома с коллагеном можно применить к объяснению процесса дубления соединениями железа. Так, например, Н. В. Чернов [25] сущность процессов, протекающих при дублении соединениями железа, рассматривает, как первоначальное химическое связывание атомов железа с карбоксильными группами коллагена, после чего происходит отщепление кислоты от аминокрупп по схеме:



затем атомы железа соединяются с аминокруппами, образуя внутрикомплексные соединения. Во внутреннюю координационную сферу комплексного железа, по мнению Н. В. Чернова, входит $-\text{NH}_2$ -группа коллагена. Но такие внутрикомплексные соединения железа с коллагеном менее устойчивы, чем соединения хрома, и легко гидролизуются водой.

С. И. Соколов [45], А. Н. Михайлов [34] и другие считают, что при взаимодействии катионных соединений железа с коллагеном образуются комплексные соединения с полярными группами в боковых цепях ($-\text{COOH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$ и др.).

Схематически взаимодействие основных соединений железа и коллагена с образованием внутрикомплексного соединения изображены П. П. Карпухиным [46] так:

1-й тип взаи

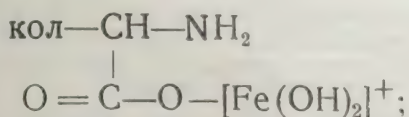
2-й тип взаи

В формулах
Р. А. Дулиц
с солями железа
высушивании, чт
нения; по ее мн
комплексный ха
связывания соле
типа способны к
чительно более

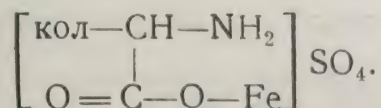
Исследован
технологическом
замена в компл
кислот органиче
соединений жел
при хранении и
На основе
ключению, что
аналогично со
ляется неспособ
связь с колла
свойствами ос
к комплексноб

1. Д. А. Д.
- 1934.
2. А. В. В.
- ОНИ, 1936.
3. Б. В. В.
4. Э. С. Т.
5. А. А.
- химиздат, 1951.
6. И. И.
- статута по изу
7. Н. В.
8. И. И.
- химии», т. V, в

1-й тип взаимодействия:



2-й тип взаимодействия:



В формулах кол — остаток молекулы коллагена.

Р. А. Дулицкая [47], изучая устойчивость соединений коллагена с солями железа, обнаружила повышение этого свойства кожи при высушивании, что объясняется изменением первоначального соединения; по ее мнению, в данном случае оно приобретает ионный и комплексный характер. В первом случае не получается прочного связывания солей железа с коллагеном; так, соединения ионного типа способны к гидролизу, соединения же комплексного типа значительно более устойчивы к гидролизу.

Исследование М. Л. Дербаремдикер, проведенное в Киевском технологическом институте легкой промышленности, показало, что замена в комплексном соединении железа радикалов минеральных кислот органическими приводит к повышению дубящей способности соединений железа, и дубленая кожа получается более устойчивой при хранении и эксплуатации.

На основе изложенных выше соображений можно прийти к заключению, что соединения железа в процессе дубления реагируют аналогично соединениям хрома. Принципиальным отличием является неспособность соединений железа образовывать устойчивую связь с коллагеном. Эта неустойчивость может быть объяснена свойствами основных соединений железа, которые менее склонны к комплексообразованию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Дымчишин, Производство хромовых солей, Госхимиздат, 1934.
2. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, 1936.
3. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1949.
4. Э. Стиасни, Кожевенная химия, Гизлегпром, 1934.
5. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951.
6. И. И. Черняев, К теории комплексных соединений, Известия института по изучению платины, вып. 5, 118—156, 1927.
7. Н. В. Чернов, Курс технологии кожи, ч. II, Гизлегпром, 1939.
8. И. И. Черняев, Вопросы химии комплексных соединений, «Успехи химии», т. V, вып. 9, 1936.

9. E. Theisa, Serfas, JALCA, 10, 543, 1934.
10. Küntzel, Riss, Konigfeld Collegium, 782, 270, 1935.
11. Е. Прейс, Физико-химические свойства сульфитхромовых комплексов, «Вестник кожевенной промышленности и торговли», № 12, 692, 1929.
12. А. Зайдес, Физико-химические свойства сульфитхромкомплексов, Сборник ЦНИКП, № 4, 27, Гизлегпром, 1932.
13. Л. М. Волштейн, Новый класс комплексных соединений хрома с аминокислотами, «Известия Академии наук СССР», № 2, 1950.
14. ВЕМ, Контроль производства кож хромового дубления, Гизлегпром, 1937.
15. ВЕМ, Анализ материалов и контроль процессов минерального дубления, Гизлегпром, 1934.
16. И. П. Страхов, Влияние восстановителей хрома на свойства кожи, «Легкая промышленность», № 3, 141, 1949.
17. А. Л. Зайдес, Рентгенографическое исследование дубителей, Сборник ЦНИКП, Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления, Гизлегпром, 81, 1941.
18. K. H. Gustavson, JSLTC, 30, 264, 1946.
19. K. H. Gustavson, JALCA, № 4, 201, 1947.
20. И. П. Страхов, О влиянии катионных и анионных комплексных соединений хрома на свойства белков, «Журнал прикладной химии», т. XXIII, № 2, 140, 1950.
21. И. П. Страхов, Характер взаимодействия хромовых комплексов с важнейшими группами белка, «Журнал прикладной химии», т. XXIV, № 2, 142, 1951.
22. И. И. Хохлов Влияние метода дубления на качество шевро, Гизлегпром, 1949.
23. А. К. Бабко и Т. Н. Рычкова, Салицилатные комплексы алюминия, «Журнал общей химии», т. 18, вып. 9, 1617, 1948.
24. А. Л. Зайдес, Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование солей трехвалентного железа. Сборник ЦНИКП, № 2, Гизлегпром, 1934.
25. Н. В. Чернов, К вопросу применения железных солей для дубления, «Легкая промышленность», № 9—10, 1942. Кинетика поглощения гольем хромо-сульфата и феррихлоридсульфата, то же, № 1—2, 1943. Проба на устойчивость железа к восстановлению в коже железного дубления, то же, № 7—8, 1943.
26. С. А. Павлов, Физико-химические свойства растворов основных солей сернистого окисного железа, «Легкая промышленность», № 9, 1944.
27. Г. А. Арбузов, Взаимодействие танинов органического происхождения с коллагеном. Труды конференции по железнному дублению, ВНИТОкож-обувмех, 14, 1946.
28. И. Вайсберг и Л. Бунимович, Железное дубление, «Кожевенно-обувная промышленность», № 7, 363, 1933.
29. Д. Н. Жемочкин, Новые методы дубления кожи, Гизлегпром, 1944.
30. Н. В. Чернов, Учение о качестве кожи, Гизлегпром, 1939.
31. Г. Г. Поварнин, Введение в теорию дубления, изд. Всероссийского кожевенного синдиката, 1923.
32. Г. А. Арбузов, Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлегпром, 1941.
33. С. И. Соколов, О строении коллагена и механизм взаимодействия его с дубильными веществами, Физико-химия коллагена танинов и процессов дубления, ЦНИКП, Гизлегпром, 1941.
34. А. Н. Михайлов, Изменение прочности кожаной ткани после обработки дубителями и вопросы теории дубления, Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления. Сборник ЦНИКП, Гизлегпром, 162, 1941; О влиянии дубления на химические связи исходного коллагена, Сборник ЦНИКП, № 15, 102, Гизлегпром, 1947.
35. И. Б. Басс, Механизм дубильного процесса, Труды конференции по кожевенной технологии, ВНИТОкожобувмех, 1947.
36. Cameron, Laughlin, Adams, JALCA, № 3, 98, 1937.

37. Д. Вильс
38. С. И. Соколов
39. К. С. Gus
40. А. Л. Зайдес
41. Д. Ллойд
42. А. Küntzel
43. А. А. Григорьев
44. S. G. Shu
45. С. И. Соколов
46. П. Н. Ка
47. Р. А. Ду
и железными солями

37. Д. Вильсон, Химия кожевного производства, Гизлегпром, 1935.
38. С. И. Соколов и Р. И. Фельдман. О сдвиге изоэлектрической точки желатины и коллагена при взаимодействии их с дубящими веществами, «Коллоидный журнал», VIII, 367, 1946.
39. K. S. Gustavson, JALCA, 21, 366, 1926.
40. А. Л. Зайдес и С. И. Соколов, Исследование структурных изменений в коллагеновых волокнах в результате дубления. Строение и физико-механические свойства каучука, коллагена и производных целлюлозы, Сборник ЦНИКП, Гизлегпром. 162, 1937.
41. Д. Ллойд, О химизме процесса дубления, «Кожевенно-обувная промышленность», № 10, 615, 1935.
42. A. Kuntzel, Collegium, 739, 632, 1936.
43. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951.
44. S. G. Shuttleworth, JSLTC, 34, 410, 1950.
45. С. И. Соколов и Р. А. Дулицкая, О взаимодействии желатины с солями железа, алюминия и хрома, «Журнал общей химии», т. 5, вып. 6, 862, 1935.
46. П. Н. Карпухин, Дубление кож солями окиси железа, Труды Харьковского химико-технологического института имени С. М. Кирова, вып. 5, 1945.
47. Р. А. Дулицкая, Устойчивость соединений коллагена с хромовыми и железными солями, Сборник ЦНИКП. № 8, Гизлегпром, 1935.

Глава IX

ДУБЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

1. ХРОМОВОЕ ДУБЛЕНИЕ

ОДНОВАННЫЙ МЕТОД

Однованным называется такой метод дубления, при котором голье обрабатывается в одной ванне хромовыми соединениями, обладающими дубящими свойствами. Появление однованного метода относится к 1858 г. Однако методика хромового дубления в том виде, в каком была первоначально предложена, не получила практического применения. Основная идея однованного дубления в первоначальном виде сводилась к применению хромовых мыл. Кроме того, в то время уделялось большое внимание железному дублению, как экономически более выгодному. Поэтому приходили к выводу, что хромовые соли не будут иметь практического применения в дублении.

Хромовое дубление начало сильно развиваться с 1884 г. благодаря применению двухванного метода. Сущность двухванного метода дубления состоит в обработке голья дихромовой кислотой, которая получается при действии минеральной кислоты на бихромат калия или натрия; затем хромированное голье подвергают действию гипосульфита и минеральной кислоты, что вызывает восстановление хрома с образованием на волокне дубящего соединения хрома.

С появлением двухванного метода начинается сильное развитие производства кож хромового дубления, причем этот метод в течение длительного времени был господствующим.

Начиная с 1893 г. стали вновь применять однованный метод с применением для дубления основных хлоридов хрома, а с 1897 г., когда восстановлением хромпика сахаром был получен хромовый сок для однованного дубления, этот способ, как более простой, стал вытеснять двухванный. Впоследствии были введены разнообразные видоизменения однованного метода, позволяющие получать более высококачественную кожу.

Применение двухванного метода дубления иногда практикуется только при выработке шевро, так как он в данном случае

пока является наиболее качества.

Процесс односвязывания хромом Диффузия. З

сведены к следующему.

1. Быстрое п

от степени разры

лее рыхлые вид

прокрашиваются

голье в подготов

зии хромовых со

Длительное

зни. Мягчение и

ряют процесс д

применении нек

нейтральную со

2. На скор

соли. С повыше

жается, так как

увеличивается.

уменьшает скор

Контролем

цвета разреза

ственно цвету

Связывани

в следующем.

1. С пов

хрома с колла

Зависимость с

характеризует

А. Н. Ми

ружил, что с

до основност

основности

объясняется

основности

не в состоя

2. Связ

природы хр

И. П. Стра

пока является наилучшим с точки зрения получения кожи высокого качества.

Процесс однованного дубления складывается из диффузии и связывания хромовых комплексов коллагеном.

Диффузия. Закономерности процесса диффузии могут быть сведены к следующему.

1. Быстрое проникновение дубящих соединений хрома зависит от степени разрыхления голья в подготовительных операциях: более рыхлые виды сырья и более рыхлые участки (пола, вороток) прокрашиваются быстрее плотных; чем больше было разрыхлено голья в подготовительных операциях, тем больше скорость диффузии хромовых соединений внутрь голья.

Длительное зольение способствует увеличению скорости диффузии. Мягчение и пикелевание, при прочих равных условиях, ускоряют процесс диффузии; нажор голья замедляет ее, поэтому при применении некоторых солей окиси хрома необходимо добавлять нейтральную соль, чтобы воспрепятствовать нажору.

2. На скорость диффузии влияет величина частиц хромовой соли. С повышением основности соков скорость диффузии понижается, так как величина дубящей частицы благодаря олификации увеличивается. Повышение величины рН дубящей ванны также уменьшает скорость диффузии.

Контролем процесса диффузии (прокраса) является изменение цвета разреза голья из белого в голубой или зеленый соответственно цвету дубящего сока.

Связывание. Закономерности процесса связывания состоят в следующем.

1. С повышением основности сока связывание соединений хрома с коллагеном увеличивается, с понижением — уменьшается. Зависимость связывания от основности сока, по некоторым данным, характеризуется следующими показателями [1]:

Основность хром- сульфатного сока в %	Количество хрома в коже в %
11,0	3,0
33,3	3,8
55,5	5,4

А. Н. Михайлов в своих опытах, проведенных в ЦНИКП, обнаружил, что связывание хромовых соединений увеличивается только до основности сока, равной 45%; при более высоких показателях основности наблюдается уменьшение связывания. Это явление объясняется укрупнением частиц основных соединений хрома при основности сока выше 45%; частицы укрупняются настолько, что не в состоянии легко диффундировать внутрь голья.

2. Связывание коллагеном хромовых соединений зависит от природы хромового комплекса. Это доказано результатами опытов И. П. Страхова [2], показанными в табл. 38.

Таблица 38

Природа хромового соединения	Основность в %	Направление переноса комплексных ионов	Концентрация Cr_2O_3 в начале дубления в г/л	pH начального раствора	Cr_2O_3 , связанного с 100 частями белка
Основной хлорный хром .	33,8	К катоду	20	2,8	6,45
Основной сульфат хрома .	36,12		20	2,85	12,0
Основной сульфат хрома .	33,0	К аноду	20	3,05	9,27

Различное связывание соединений хрома коллагеном в зависимости от природы хромовых комплексов можно объяснить тем, что в их внутренних сферах имеется разное количество лабильных групп или молекул. Так, например, в растворе хлорного хрома при основности 33,3% внутренняя сфера иона хрома окружена пятью молекулами воды и одной гидроксильной группой. В этом соединении предполагается одна лабильная молекула воды, находящаяся на одной ординате с гидроксильной группой.

Во внутренней сфере катионного хромсульфатного комплекса всегда имеется часть кислотных остатков, т. е. вместе с OH-группой и молекулами воды координированы SO_4^{2-} -группы. В этом соединении число лабильных молекул воды больше, чем в основном хлорном хrome.

Во внутренней же сфере анионного хромсульфатного комплекса SO_4^{2-} - и OH-группами занято более половины координационных мест. Поэтому содержание лабильных молекул воды в них меньше, чем во внутренней сфере катионного хромсульфатного комплекса.

На основании закономерности трансвлияния можно предполагать, что связывание соединений хрома коллагеном тем больше, чем больше количество лабильных молекул воды.

Исходя из закономерности трансвлияния, предполагается, что более активными должны быть хромовые комплексы, около половины координированных групп которых трансактивны.

Густавсон [3] на основании своих опытов по изучению дубления хромовыми комплексами различного состава приходит к заключению, что лучше связываются комплексы со средним числом кислотных остатков в их внутренней сфере.

Это явление можно объяснить тем, что при среднем числе кислотных остатков в комплексе в нем имеется наибольшее количество лабильных молекул воды. Лабильные молекулы легче замещаются активными группами коллагена, вследствие чего улучшается связывание хромового комплекса.

3. С возрастанием концентрации соединений хрома в дубильном соке увеличивается количество связанного хрома, поскольку процесс связывания является химической реакцией. Однако в этом

случае прямой зависимости не наблюдается. Максимум связывания наблюдается при 25 до 50%. Влияние хрома весьма существенно на основность комплекса.

В разбавленном растворе, получаясь быстро олифитизируется. С другой стороны, при глубоком гидратировании. При выходе из водной кислоты осадка способствующим коллагеном.

С ростом температуры увеличивается количество связанного хрома. Благодаря этому происходит к увеличению хрома.

4. С увеличением концентрации связанного хрома быстро возрастает постоянный.

Кинетика процесса связывания хрома с коллагеном. Из вышесказанного выводятся следующие данные:

Количество хрома, связанного с коллагеном, зависит от концентрации хрома в растворе и от времени приготовления.

24 Заказ №

Таблица

Концентрация хрома в на-дуб-в г/л	pH на-чального раствора	Связывание с 100 мг стаи белки
2,8		6,45
2,85		12,0
3,05		9,27

случае прямой зависимости не наблюдается. Влияние концентрации переплетается с действием других факторов; так, например, максимум связывания хрома в хромсульфатных соках с основностью 50% наблюдается при концентрации 10 г/л; при меньшей основности максимум связывания соответствует области концентраций от 25 до 50 г/л. Эти выводы подтверждаются исследованиями А. Н. Михайлова и С. М. Бреслер, проведенными в ЦНИКП.

Влияние концентрации хромовых соединений на связывание хрома весьма сложно, так как изменение концентрации изменяет степень основности, кислотность сока, состав и заряд хромового комплекса.

В разбавленных растворах хромовых соков гидролиз идет глубже, получаются более основные соли окиси хрома, которые быстро олифируются. Это должно влиять на увеличение связывания. С другой стороны, кислотность сока растет благодаря более глубокому гидролизу, что приводит к большему поглощению кислоты гольем. При разбавлении в хромсульфатных соках SO_4 -группы выходят из внутренней сферы комплекса, а уменьшение количества кислотных остатков во внутренней сфере сверх определенного предела способствует уменьшению связывания соединений хрома коллагеном.

С ростом концентрации соединения хрома в растворе увеличивается количество комплексно связанных сульфатных групп. Благодаря этому образуются менее стабильные комплексы, что приводит к увеличению количества поглощенного коллагеном соединения хрома.

4. С увеличением продолжительности обработки количество связанного хрома первоначально в пределах первых 2 час. дубления быстро возрастает, затем замедляется и в конце обработки остается постоянным.

Кинетику поглощения соединений хрома коллагеном из раствора проверяли в заводских условиях при дублении обычной производственной партии опойка [4]. При этом были получены следующие данные (в процентах от общего содержания Cr_2O_3 в растворе):

После начала дубления через	Количество поглощенных соединений хрома
15 мин.	76,00
30 "	79,8
45 "	80,00
1 час	80,80
1,5 часа	83,20
2 "	85,20

Количество хромового соединения, связавшегося с коллагеном, зависит от возраста хромовых соков. В опытах Е. Прейс [5] было обнаружено максимальное связывание через двое суток после приготовления хромсульфитных соков.

Длительная пролежка кож после дубления увеличивает связывание. Опытные данные [6] показывают, что содержание Cr_2O_3 в коже после удаления промывкой всего несвязанного хрома характеризуется следующими показателями:

Длительность пролежки после дубления	Cr_2O_3 в коже в %
0 час.	4,71
24 "	5,01

5. Предварительное разрыхление коллагена кислотами и щелочами по данным Густавсона [7] приводит к увеличению связывания хромовых соединений. Это может быть объяснено большей доступностью для дубящих частиц активных центров коллагена.

Обработка гольевого порошка трипсином уменьшает связывание хрома заметно, обработка пепсином — менее заметно. Предполагают, что энзимы, устраняя активные белковые группы, уменьшают способность коллагена соединяться с соединениями хрома.

6. Влияние нейтральных солей на хромовое дубление выражается в следующем. Добавление в хромовую ванну поваренной соли уменьшает связывание соединений хрома коллагеном и снижает рН, что объясняется значительной гидратацией ионов поваренной соли. Добавление сернокислого натрия оказывает меньшее влияние на понижение рН, чем добавление хлористого натрия, так как сульфатные ионы обладают способностью вступать во внутреннюю сферу комплекса. При высоких концентрациях сульфатных солей в растворе образуются комплексы с большим числом сульфатных групп во внутренней сфере, что может оказать неблагоприятное влияние на связывание хрома коллагеном. Добавление в хромовый сок умеренного количества Na_2SO_4 благоприятно влияет на связывание хрома коллагеном. Прибавление нейтральных солей к хромовому соку оказывает влияние не только на состав хромового комплекса, но и на состояние голья. Таким образом, кроме изменения состава хромового комплекса, на степень связывания влияет микроструктура голья после солевой обработки.

7. Скорость связывания хромовых соединений с ростом температуры дубящей ванны увеличивается; так, при повышении температуры с 25 до 40° связывание увеличивается примерно на 20%. Влияние температуры особенно заметно в разбавленных растворах. Увеличение связывания при повышенной температуре объясняется большим гидролизом хромовых соединений, что ведет к образованию более основных соединений с повышением их вяжущей способности.

По данным работы А. Н. Михайлова, предварительная обработка голья нейтральными солями с последующим дублением ведет к снижению связывания хромовых соединений и температуры сваривания кожи.

Н. В. Черн
ванного дубле
в раствор. Дл
жна быть мен
Отдача кислот
кожи). При р
вызывает диф
как этот проц
ликом связыв
сивно, отчего

Одновремен

проведении д

ных соков до

В работе

дубления хро

группы накап

треннюю сфе

ков в раство

и нарушение

коллагеном

лоты, внедря

и заряд ком

влияние на

Контроль

ляется степе

(проба на к

чением или

а температу

Двухв

стоит из д

В пер

минеральн

твора дих

званием

окрашенно

новыми п

лагается

ствием. Д

голье, та

хрупкую

Во

обработы

несе это

становли

Н. В. Чернов [7] считает, что нормальное течение процесса одно- ванного дубления возможно только при отдаче кислоты гольем в раствор. Для этого концентрация водородных ионов раствора должна быть меньше, чем концентрация водородных ионов в голье. Отдача кислоты гольем идет послойно (сначала отдает кислоту лицо кожи). При равномерном распределении кислоты отдача ее лицом вызывает диффузию кислоты из внутренних слоев к наружным. Так как этот процесс протекает во времени, при быстрой отдаче кислоты лицом связывание хромовых соединений происходит более интенсивно, отчего возникает опасность задуба.

Одновременно Н. В. Чернов [7] считает, что при правильном проведении дубления основность поглощенных комплексов и исходных соков должна быть одинакова.

В работе И. П. Страхова [8] было установлено, что в процессе дубления хромовые комплексы изменяются, если только анионные группы накапливающихся кислот способны к внедрению во внутреннюю сферу комплекса. Причиной увеличения кислотных остатков в растворе является не только диффузия кислоты из голья, но и нарушение гидролитического равновесия вследствие поглощения коллагеном более основной хромовой соли. Анионные группы кислоты, внедряясь во внутреннюю сферу комплекса, изменяют состав и заряд комплексного иона. Такое явление впоследствии оказывает влияние на связывание соединений хрома коллагеном.

Контролем связывания коллагеном хромовых комплексов является степень усадки при кипячении кусочка продубленного голья (проба на кип) или определение температуры сваривания. С увеличением или упрочением связывания усадка кожи уменьшается, а температура сваривания повышается.

ДВУХВАННЫЙ МЕТОД

Двухванное хромовое дубление, как показывает название, состоит из двух ванн: хромирующей и восстановительной.

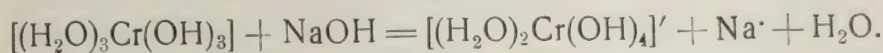
В первой ванне голье обрабатывают раствором бихромата и минеральной кислоты. При этой обработке голье поглощает из раствора дихромовую кислоту. Это поглощение сопровождается связыванием дихромовой кислоты коллагеном, причем образуется окрашенное в желтый цвет соединение дихромовой кислоты с основными группами коллагена. Такое соединение практически не разлагается водой и не может быть нарушено механическим воздействием. Дихромовая кислота не оказывает дубящего действия на голье, так как после высыхания голье превращается в твердую хрупкую массу.

Во второй, восстановительной ванне хромированное голье обрабатывают раствором гипосульфита и соляной кислоты. В процессе этой обработки дихромовая кислота на волокнах голья восстанавливается в основные соединения окиси хрома. Эти соедине-

Таблица 39

Номер образца	Дубление	Cr ₂ O ₃ в коже в %	Температура сваривания в °	Количество удаленного Cr ₂ O ₃ (в % от общего содержания в коже) при раздубливании		
				1 н. шавелевой кислотой	1 н. сегнетовой солью	0,5 н. едким натром
1	Однованное, катионными хромкомплексами	2,7	104	80,4	46,6	19,2
2	Однованное, анионными сульфитхромкомплексами	2,92	92	54,6	20,1	57,2
3	Двухванное	2,8	89	48,8	17,1	53,2

же образуется Cr(OH)₃, соединение, нерастворимое в воде, которое только в избытке щелочи переходит в растворимое состояние по следующей реакции:

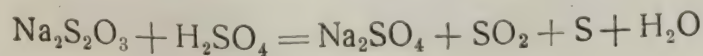


В силу образования в начальной стадии нерастворимой в воде гидроокиси хрома извлечение хрома из кожи задерживается. Это до известной степени отражает сущность влияния обработки едким натрием на соединения хрома с коллагеном в виде катионных комплексов.

При действии едким натрием на анионные хромовые комплексы до образования нерастворимой в воде гидроокиси хрома образуется целый ряд соединений, растворимых в воде. Поэтому кожи, содержащие анионные комплексы, при обработке едким натрием способны отдавать в раствор большее количество соединений хрома. Это свидетельствует о различии природы соединения хрома с белками в кожах однованного катионного и анионного дубления. Как показывают данные по раздубливанию и температуре сваривания кож двухванного и анионного дубления, природа образующихся в них соединений хрома с белками одинакова. Из этого следует, что в кожах двухванного дубления образуются соединения анионных комплексов хрома с белками.

Кроме образования упомянутого комплекса, в результате реакции восстановления хрома получают сернокислый натрий, сера, тетра- и пентатионаты натрия; эти соединения влияют на образование соответствующих хромовых комплексов.

Выделяющаяся сера образуется главным образом вследствие воздействия кислоты на гипосульфит по реакции:

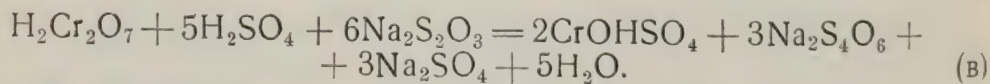
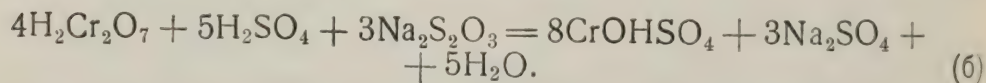
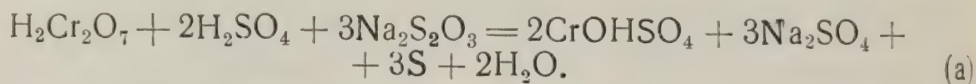


и в незначительном количестве в процессе восстановления. Поэтому, ограничивая прибавление избыточной кислоты и гипосульфита, можно регулировать выделение серы.

Двуокись серы действует на дихромовую кислоту как сильный восстановитель. Реакция восстановления хрома двуокисью серы является главной в процессе, но при этом протекают и другие реакции. Поэтому нельзя выразить одним уравнением процесс восстановления дихромовой кислоты. К тому же на него влияют концентрации растворов, соотношение между гипосульфитом и кислотой, порядок и скорость приливания кислоты в ванну, а также температурные условия.

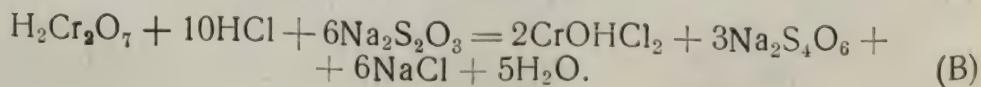
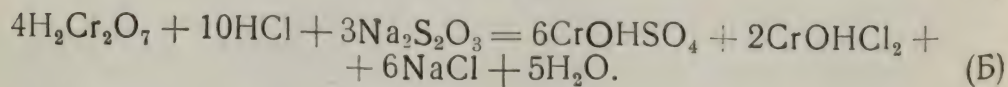
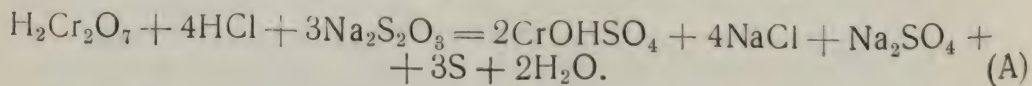
От количества гипосульфита и кислоты во второй ванне зависят свойства кожи. При излишке кислоты получается, как указывает И. И. Хохлов [11], плоская и недостаточно мягкая кожа с очень гладким лицом, которая дает очень большую усадку при пробе на кип. При недостаточном количестве кислоты кожа вырабатывается полная, но с грубым и хрупким лицом.

По предположению Стиасни[1], реакции во второй ванне протекают по-разному; это обусловливается разнообразием направлений, по которым реагирует гипосульфит. Окисление гипосульфита, в зависимости от условий реакции, может происходить следующим образом:



Изображение в уравнениях основного хромсульфата не отражает действительно образующегося хромового комплекса и является чисто условным.

В этих уравнениях показана серная кислота; но, и применяя соляную кислоту, можно также получить хромсульфатные комплексы; это объясняется образованием сульфатных остатков при окислении гипосульфита. Следовательно, при применении соляной кислоты реакцию можно изобразить следующими уравнениями:



Результаты дубления
применяется ли во
Приведенные
расхода материалов
уравнениям (А, Б)
ства бихромата к
сульфита к одной

1:1,63:2

1:1,03:0

1:4,07:1

Эти теоретиче
с результатами п
ние, что во втор
лоты и большой

Применение
полностью опра
Скорость реакци
прибавления кис
ство гипосульфи
голье и затем о
час вливают по
тех пор, пока р
в зеленый цвет.

Если кисло
зуются коричне
дят в зеленую

СРАВНЕНИЕ

Принципиаль
ния отражаетс
больше выход
получаются бо

Такое раз
в волокнистой
благодаря чем
тая, что про
Стиасни[1], с
если удалить

Другие и
ванного дубле

Результаты двухванного дубления почти не зависят от того, применяется ли во второй ванне соляная или серная кислота.

Приведенные уравнения могут быть применены при расчете расхода материалов для двухванного дубления. Согласно этим уравнениям (А, Б, В) получаются следующие отношения количества бихромата к количеству соляной кислоты (30%-ной) и гипосульфита к одной весовой части бихромата:

$$1:1,63:2,53 \dots \dots \dots (A)$$

$$1:1,03:0,63 \dots \dots \dots (B)$$

$$1:4,07:5,06 \dots \dots \dots (B)$$

Эти теоретические весовые отношения хорошо согласуются с результатами практических исследований, если принять во внимание, что во второй ванне всегда имеется небольшой избыток кислоты и большой избыток гипосульфита.

Применение в практике избытка кислоты и гипосульфита полностью оправдывается ускорением реакции восстановления. Скорость реакции можно регулировать также изменением порядка прибавления кислоты. Как правило, в аппарат вводят все количество гипосульфита и одну треть количества кислоты, загружают голье и затем осторожно прибавляют вторую треть кислоты. Через час вливают последнюю треть кислоты и вращают барабан до тех пор, пока разрез голье в наиболее плотном месте не окрасится в зеленый цвет.

Если кислоту приливать через более длительный срок, образуются коричневые промежуточные продукты, которые не переходят в зеленую основную соль.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОДНОВАННОГО И ДВУХВАННОГО ДУБЛЕНИЯ

Принципиальное различие двухванного и однованного дубления отражается на свойствах получаемой кожи. В первом случае больше выход кож по площади; они имеют более гладкое лицо, получаются более полными и нежными на ощупь.

Такое различие одни исследователи объясняли выделением в волокнистой ткани кожи двухванного дубления свободной серы, благодаря чему кожа приобретает мягкость и нежное лицо (считая, что происходит серное дубление). Однако, как установил Стиасни [1], свойства кож двухванного дубления не изменяются, если удалить из них серу обработкой трихлорэтиленом.

Другие исследователи объясняли отличия свойств кожи двухванного дубления более равномерным распределением в них хрома,

более низкой основностью хромовой соли на волокне и, наконец, различием степени олификации и связанной с этим величины молекул дубящей хромовой соли.

Правильнее указанные различия объяснять разным характером взаимодействия комплексных соединений хрома с белками в кожах двухванного и однованного (катионного) дубления. Как сказано выше, кожи двухванного дубления представляют собой соединения анионных хромовых комплексов с активными группами коллагена. Из этого вытекает весьма важное для практики следствие, заключающееся в том, что двухванный метод можно заменить однованным с сохранением свойств кожи двухванного метода дубления. Для этого необходимо в процессе дубления применить соответствующие анионные хромовые комплексы.

МЕТОД «ОРИГИНАЛ»

Громоздкость двухванного дубления и нерациональность использования хрома вызвали необходимость изменения этого метода с сохранением особенностей качества кожи. В этом направлении инженерами А. С. Костенко и А. Ф. Желтовым был разработан более простой способ, представляющий разновидность двухванного дубления, так называемый метод «оригинал». Оригинальность этого метода заключается в том, что в первой ванне применяются хромовые квасцы и бихромат, а во второй — один гипосульфит. А. Обжорин [7], исследуя этот метод в зависимости от времени, нашел, что прежде всего растворяется бихромат, а затем идет нарастание концентрации трехвалентного хрома. В растворе в результате гидролиза образуется дихромовая кислота, которая, диффундируя в голье, связывается основными группами коллагена. Связывание обуславливает дальнейший гидролиз сульфата хрома. Следовательно, в голье должна диффундировать смесь нейтрального и основных сульфатов хрома. Основной хромосульфат в этом случае заряжен положительно, поэтому взаимодействие соединения хрома с коллагеном происходит по типу катионного дубления.

Дихромовая кислота, реагируя с основными группами белка при восстановлении на волокне, дает анионные комплексы хрома с белками. Таким образом, при дублении методом «оригинал» следует ожидать взаимодействия дубящих соединений с коллагеном по типу как катионного, так и анионного дубления. Естественно, что свойства кож, выдубленных методом «оригинал», должны отличаться от свойств кож двухванного и однованного катионного дубления.

На основании данных практики И. И. Хохлов [11] пришел к заключению, что качество шевро, получаемого по методу «оригинал», занимает среднее место между качеством кож двухванного и обычного однованного дубления.

Нейтрализация кислотности хромовых соединений при желатинизации кож.

Н. В. Чернышев. Процесс завершения фабрикации комплексов, коллагеном, делению кислотности процесса.

После дубления связана: 1) с ионногенно.

При нейтральной связанной с комплексе, удвоения с рН выше, кожу раздублять происходит из остатками применять для + аммонийных, изменения рН во.

Практически удаляют прогентами. В к углекислый зующие вещества ванну карбонатами, честве может.

При двутрализующем гипосульфит. Нейтрализация А. С.

нейтрализуют, иногда быть пригодно. Непригодно на соедине.

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

Нейтрализация кож после дубления заключается в снижении их кислотности; при этом может также происходить изменение хромовых соединений. Особенно важное значение имеет нейтрализация при железном дублении вследствие очень большой кислотности кож.

Н. В. Чернов [7] нейтрализацию хромовой кожи считает процессом завершающим дубление и неотделимым от него. В полуфабрикate после дубления продолжается связывание хромовых комплексов, которые при этом изменяются. Дальнейшее связывание коллагеном и изменение хромовых соединений приводит к выделению кислоты; удаление из кож кислоты способствует окончанию процесса дубления.

После дубления хромовая кожа содержит кислоту, которая связана: 1) с коллагеном, 2) в хромовом комплексе и 3) с хромом ионогенно.

При нейтрализации необходимо стремиться удалить кислоту, связанную с коллагеном, не затрагивая кислоты в хромовом комплексе, удаление которой вызовет изменение хромового комплекса, а это отрицательно отражается на качестве кожи. Основания с рН выше 9 разрушают хромовые комплексы и действуют на кожу раздубливающе [12]. Изменение хромового комплекса может происходить по линии замещения его кислотных остатков кислотными остатками нейтрализующего агента. Стиасни [1] рекомендует применять для нейтрализации буферные смеси, например аммиак + аммонийные соли с $\text{pH} = 7-8$; по его мнению, при таком значении рН вся кислота, связанная с коллагеном, удаляется без изменения хромового комплекса.

Практически излишнюю кислоту из кож хромового дубления удаляют промывкой водой с обработкой слабыми щелочными реагентами. В качестве таких реагентов применяют: бикарбонат, буру, углекислый аммоний, фосфорнокислый натрий и др. Нейтрализующие вещества типа карбонатов надо вводить в нейтрализующую ванну не сразу, а постепенно, так как при нейтрализации карбонатами образуется углекислота, которая при большом количестве может действовать разрыхляюще на кожу.

При двухванном дублении требуется несколько меньше нейтрализующего вещества, чем при однованном, так как избыток гипосульфита во второй ванне частично нейтрализует кожу.

Нейтрализация кож железного дубления тщательно была изучена А. С. Костенко [13]. Его исследования показали, что такие нейтрализующие агенты, как сода, бикарбонат и бура, применяемые иногда для нейтрализации кож хромового дубления, не могут быть пригодными при нейтрализации кож железного дубления. Непригодность этих веществ объясняется резким влиянием их на соединения железа, связанного с коллагеном. На основании

результатов своих опытов А. С. Костенко рекомендовал применять в качестве нейтрализующих веществ для кож железного дубления фосфорнокислый натрий и аммиак с хлористым аммонием.

2. ПРАКТИЧЕСКОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ

ВЫПОЛНЕНИЕ ОДНОВАННОГО ДУБЛЕНИЯ

Основная цель однованного дубления: медленно прокрасив лицо кожи, подвергнуть его действию вяжущих соков, предохраняя таким образом от стяжки лица и других пороков. Эта цель может быть достигнута разными способами.

Как правило, однованное дубление выполняется почти исключительно в барабанах при непрерывном вращении. В зависимости от жидкостного коэффициента дубление в барабане ранее разделяли на обычное, полусухое и сухое. При обычном дублении применяли жидкостный коэффициент, равный 1—1,5, при полусухом — 0,6—0,9 и при сухом — 0,3—0,5. По существующим в настоящее время методикам однованное хромовое дубление проводят при жидкостном коэффициенте 0,7—0,8, поэтому название полусухое утратило свое значение, и мы этот вид дубления будем называть обычным.

В СССР в зависимости от вида кожи расход хрома принят в пределах 1,2—2,0% Cr_2O_3 от первого гольевого веса: для дубления опойки, выростка и свиных кож 1,8%, козлины — 1,6%, полужошника — 2%, овчины — 1,2—1,6%, в зависимости от назначения.

Обычное дубление. По единым методикам Министерства легкой промышленности, для однованного дубления используют отработанную пикельную жидкость при жидкостном коэффициенте 0,7—0,8.

По этому способу голье после пикелевания оставляют в барабане. Отработанный пикель сливают в количестве, соответствующем объему заливаемого хромового экстракта. Затем на ходу в барабан медленно через полую ось в 1—2 приема с интервалом в 30 мин. вливают хромовый экстракт основности 40—42%. Через 3 часа после начала дубления при вращении барабана добавляют соду в разведенном виде. Соду вливают через полую ось в 2—3 приема с промежутком в 50—60 мин. Добавлением соды повышают основность хромовых соков, что ускоряет связывание хромовых соединений с коллагеном. Расход кальцинированной соды составляет 0,1—0,3%, расход бикарбоната — 0,2—0,6% от веса голья. Через 6 час. вращения барабана после начала дубления определяют продубленность кожи; практически это выполняется пробой «на кип», заключающейся в выдерживании образцов кожи размером 4×5 см в кипящей воде в течение 2—3 мин. Под влиянием такого температурного воздействия площадь образца сокращается — усаживается. Если усадка площади образцов будет

не более 5%, процесс дубления считается законченным. Образцы для пробы на кип вырезают из огузка и воротка 2—3 кож.

Если усадка окажется больше установленного предела, процесс дубления корректируют добавлением соды, и в случае низкой концентрации хрома (2—3 г/л Cr_2O_3) в дубящей ванне добавляют в нее хромовый экстракт. Через 1½—2 часа после корректирования процесса проводят повторное испытание кожи на кип. Дубление продолжается до тех пор, пока показатель пробы на кип не будет соответствовать установленной норме.

По окончании дубления полуфабрикат выгружают из барабана на стеллажи, тщательно расправляют, укладывая лицом к лицу для пролежки в течение 24 час. В процессе пролежки происходит дальнейшее связывание хромовых соединений с белками кожи, т. е. продолжается дубление.

Согласно единым методикам, хромовое дубление рекомендуется начинать при температуре 18—22°; с повышением температуры увеличивается связывание хромовых соединений с коллагеном. Однако резко повышать температуру в начале дубления не следует, так как это может вызвать стяжку лица кожи. Кроме того, в начале процесса голье еще не выдерживает высокой температуры. Наоборот, к концу дубления повышение температуры не оказывает вредного влияния и даже ускоряет процесс.

Продолжительность дубления опойка, выростка и свиных кож 6—8 час., шеврета и шевро — 6 час., полукожника 10—12 час.

Другой способ однованного дубления заключается в том, что пикелеванное голье после обтекания на стеллажах загружают в барабан с раствором соли (3—5% поваренной соли и 80—100% воды от веса пикелеванного голья). После вращения в течение некоторого времени в барабан через полую ось постепенно (чаще в три приема) через каждые 30 мин. вливают расчетное количество хромового экстракта. Основность экстракта и задаваемое количество поваренной соли зависят от состава пикеля.

Вследствие предварительной обработки солью часть кислоты пикеля вымывается, но голье предохраняется от нажора. Опытами И. И. Хохлова [11] установлено, что заличка голья в состоянии небольшого нажора дает очень хорошие результаты при обработке опойка, выростка и полукожника.

Кислота, содержащаяся в пикеле, понижает основность сока первых порций, заливаемого через полую ось; кроме того, кислота вместе с поваренной солью повышает число помутнения. Благодаря этому происходит медленная, без интенсивного связывания заличка, что предохраняет лицо кожи от действия в дальнейшем более вяжущих соков. По мере прибавления хромового сока с высокой основностью, содержащего незначительное количество соли при низком числе помутнения, вяжущая способность сока, находящегося в барабане, постепенно повышается. Дубление продолжается до получения удовлетворительного показателя пробы на кип.

Если после установленного срока дубления кожи не выдерживают пробы на кип, то в барабан осторожно приливают разбавленный раствор соды. При добавлении соды необходимо строго следить, чтобы не было помутнения дубящих соков; допустимое количество соды, при данном количестве сока, можно определить по числу помутнения. Соду надо добавлять медленно, чтобы избежать перенейтрализации отдельных участков кожи. В противном случае в этих участках образуется осадок гидроокиси хрома, который затем не вполне переходит в раствор и, отлагаясь в неровностях лицевого слоя, вызывает садку лица.

В практике встречается также следующий способ однованного дубления, заключающийся в обработке пикелеванного голья раствором 5% хромовых квасцов в 100% воды (или другим соком с основностью 0% и содержащим эквивалентное количество хрома), к которому добавлено 5% поваренной соли. После вращения барабана в течение $\frac{1}{2}$ —1 часа в раствор добавляют хромовый сок (основность 40—50%) из расчета доведения расхода Cr_2O_3 до установленной нормы. Дальнейшая работа производится в таком же порядке, как в описанных выше способах.

Имеется много других способов однованного дубления; из них практический интерес имеет способ, описанный И. И. Холковым [11]. По этому способу дубить начинают слабо пропикелеванное голье кислым хромовым экстрактом и алюминиевыми квасцами; затем следует основное дубление в отдельной ванне. Дубление начинают хромовым соком, состоящим из 100% воды, 1% поваренной соли, 2% алюминиевых квасцов и 0,5% окиси хрома в виде хромового экстракта с числом основности 25%. В этом растворе голье вращают 3—4 часа в зависимости от развеса. Затем в отдельной ванне проводят окончательное дубление хромовым экстрактом (основность 41—42%) из расчета 1,5% окиси хрома от веса голья. Порядок выполнения окончательного дубления следующий: в барабан наливают 90% воды и четвертую часть хромового экстракта без поваренной соли; в этом растворе вращают голье около 30 мин.; остаток хромового экстракта вливают в барабан в три приема, через промежутки времени в 30 мин. Через 8 час. вращения кожи обычно бывают продублены и выдерживают пробу на кип.

При проведении как однованного, так и других методов дубления очень важно хорошо использовать хромовые растворы. Отработанные сока обычно содержат около 3 г/л окиси хрома, что составляет 12—15% от общего ее количества, расходуемого на дубление.

Творческая мысль работников научно-исследовательских институтов и заводов направлена на изыскание способов улучшения использования дубящих соединений хрома в процессе дубления.

Пра
Исследования
процессе изменя
лексов — и знак
времени дублен
связывание хро
ляются. Увеличе
танных соков м
ных растворов
во взаимодейст
плохое связыва
ных хромовых
рушением или
ствием на хром
солей на переш

С целью л
С. Н. Панков
цессе пикелева
бан вливают 0
вращают его 5
После загрузки
серной кислоты
прокрашивается
счете на 18%
при дальнейш
что осаждают
ние соков рас
тически много
слива их в к
10% хромовы

Кроме у
мовых соков
способов и сп
ков состоит
бан в отрабо
веса пикелев
объем сока

После в
жидкости, п
удаляют, за
В случае на
выдерживал
достигнуть
Как об
голье подве
новностью
обладающи

Исследование кинетики дубления показало [14], что в этом процессе изменяется состав, а в случае катионных хромовых комплексов — и знак заряда комплексного иона. В силу этого, с течением времени дубления, особенно в отработанном пикеле, диффузия и связывание хромовых соединений с белками голья резко замедляются. Увеличения связывания хромовых соединений из отработанных соков можно достичь освобождением отработанных пикельных растворов от продуктов гидролиза белка, которые вступают во взаимодействие с хромовыми соединениями, обуславливая плохое связывание их с белками кожи. Использование отработанных хромовых соков должно происходить с предварительным разрушением или изменением состава комплексного иона хрома действием на хромовые соки концентрированной серной кислотой и солей на перешедшие в осадок продукты гидролиза белков.

С целью лучшего использования хромовых соков С. Н. Панков и др. применяют отработанные хромовые соки в процессе пикелевания. В них добавляют 100 г/л NaCl, затем в барабан вливают 0,4 % 100 %-ной H_2SO_4 (от первого гольевого веса) и вращают его 5—10 мин.; затем останавливают и загружают голье. После загрузки голья при вращении барабана вливают еще 0,25 % серной кислоты той же концентрации. В течение 60—90 мин. голье прокрашивается полностью и содержит 0,6—0,7 % Cr_2O_3 в пересчете на 18 %-ную влажность кожи. Эту окись хрома учитывают при дальнейшей дозировке для дубления. Авторы подчеркивают, что осаждающий и дубящий эффекты хрома исключают обогащение соков растворимыми белками, а это дает возможность практически многократно использовать отработанные хромовые соки без слива их в канализацию. В этом случае достигается экономия до 10 % хромовых солей, 50 % NaCl и 9 % H_2SO_4 .

Кроме указанного способа использования отработанных хромовых соков существуют и другие способы. Например, один из способов использования отработанных хромовых соков состоит в следующем. Пикелеванное голье помещают в барабан в отработанные соки с добавлением 5 % поваренной соли (от веса пикелеванного голья) и такого количества воды, чтобы общий объем сока составил 100—150 %.

После вращения барабана в течение 1—2 час. большую часть жидкости, почти истощенной и содержащей компоненты пикеля, удаляют, затем через полую ось вливают свежий хромовый сок. В случае надобности прибавляют соду. Желательно, чтобы кожи выдерживали пробу на кип без добавления соды. Этого можно достигнуть применением соков высокой основности.

Как общее правило, для всех описанных способов дубления, голье подвергают действию хромовых соков с повышающейся основностью и с убывающим числом помутнения, следовательно, обладающих повышенной вяжущей способностью.

Сухое дубление. Способ сухого дубления существенно отличается от описанных выше способов однованного дубления. В этом случае непикелеванное голье дубят в жидкости небольшого объема (около 30% от веса голья), содержащей 40—50 г/л окиси хрома. Все количество сока вливают в барабан в один прием. Этот способ дает экономию времени по сравнению с дублением соками меньшей концентрации и способствует лучшему использованию соков.

Сухое дубление особенно пригодно как способ залички, поскольку в концентрированных растворах хромовых солей меньше образуется более основных и высокомолекулярных соединений, чем в разбавленных растворах. Поэтому при сухом дублении по сравнению с дублением разбавленными соками опасность стяжки лица уменьшается; по этой же причине при сухом дублении можно применять непикелеванное голье, при дублении же разбавленными соками это может привести к образованию некрасивой мерен; исключение пикелевания требует полного обеззоливания голья.

Опыты показали [15], что если при сухом дублении внутренние слои голья остаются щелочными, оно не будет равномерно продублено; в этом случае на границе щелочного и нейтрального слоев появляется резко выраженная полоска задуба.

По опытам Я. П. Беркмана [16], голье при сухом дублении поглощает менее основную соль, чем при дублении разбавленными соками, по следующим теоретическим соображениям: с увеличением разбавления соков увеличивается основность хромовой соли, образовавшейся вследствие гидролиза, которая быстрее поглощается гольем, что вызывает стяжку лица. Беркман нашел, что основность отработанных соков по мере увеличения степени разбавления их понижается (табл. 40).

Таблица 40

Количество хрома в первоначальном соке в г/л	Основность в %	
	начальная	отработанного сока
37,0	42,7	44,0
18,5	42,7	40,8
12,4	42,7	38,5
5,1	42,7	35,5

Как видно из табл. 40, при наиболее концентрированном растворе основность отработанного сока выше начальной. При сухом дублении можно с самого начала увеличить основность сока по сравнению с принятой ее величиной, так как этот сок более кислый, чем разбавленный. Это сделать нетрудно, так как основность концентрированных растворов можно повышать, не опасаясь полу-

нения осадка соединений хрома. Следует отметить изменение окислительной способности и окислительности процесса дубления. Вследствие этого при дублении барабана, в котором находится хром, происходит процесс дубления, который способствует образованию осадка хрома. Вследствие этого при дублении барабана, в котором находится хром, происходит процесс дубления, который способствует образованию осадка хрома.

Применение хрома в дублении. Хром используется в дублении для придания коже прочности и эластичности. Хромовые соли образуют с кожей комплексные соединения, которые делают кожу более устойчивой к воздействию влаги и механическим повреждениям. Хром также способствует образованию осадка хрома, который придает коже характерный блеск и прочность.

При дублении хром используется в виде хромовых солей. Хромовые соли образуют с кожей комплексные соединения, которые делают кожу более устойчивой к воздействию влаги и механическим повреждениям. Хром также способствует образованию осадка хрома, который придает коже характерный блеск и прочность.

При дублении хром используется в виде хромовых солей. Хромовые соли образуют с кожей комплексные соединения, которые делают кожу более устойчивой к воздействию влаги и механическим повреждениям. Хром также способствует образованию осадка хрома, который придает коже характерный блеск и прочность.

Некоторые хромовые соли используются в дублении для придания коже прочности и эластичности. Хромовые соли образуют с кожей комплексные соединения, которые делают кожу более устойчивой к воздействию влаги и механическим повреждениям. Хром также способствует образованию осадка хрома, который придает коже характерный блеск и прочность.

Маскировка хрома. Маскировка хрома используется в дублении для придания коже прочности и эластичности. Хромовые соли образуют с кожей комплексные соединения, которые делают кожу более устойчивой к воздействию влаги и механическим повреждениям. Хром также способствует образованию осадка хрома, который придает коже характерный блеск и прочность.

чения осадка гидроокиси. Однако применения слишком основных соединений хрома следует избегать, так как, если голье не вполне обеззолено, то на волокне может получиться осадок гидроокиси.

Следует отметить, что при добавлении поваренной соли вследствие изменения состава дубящего хромового комплекса цвет кожи меняется и она становится более мягкой.

Продолжительность сухого дубления около 3 час. Несмотря на преимущество в отношении использования соков и продолжительности процесса данный способ распространения не получил. Причина этого заключается в несоответствии ему конструкции барабана. Вследствие слишком малого жидкостного коэффициента при пуске барабана резко возрастает величина момента вращения, которая приводит к поломке зубчатых передач. Кроме этого, при существующих размерах дубного барабана на коже получается намин, который частично фиксируется в процессе дубления, что придает некрасивый внешний вид готовой продукции. Этому также способствует резко повышающаяся температура дубильной ванны вследствие саморазогрева кож при трении о стенки барабана.

Применение маскирующих добавок. Маскирующими называются такие вещества, которые при добавлении к растворам основных хромовых соединений изменяют состав комплексного иона хрома. Вследствие этого хромовые соки становятся нечувствительными к прибавкам NaOH , Na_2CO_3 и аммиака.

При добавлении к хромовым сокам маскирующих веществ в ограниченном количестве повышается дубящее действие соков. Дубящее действие сока зависит от степени маскировки основности и способа приготовления. Под степенью маскировки понимается отношение маскирующего вещества к содержанию хрома в соке. Количество маскирующего вещества обычно выражают в молях на грамм-атом хрома.

Некоторое количество маскирующих веществ образуется при приготовлении хромовых экстрактов восстановлением хрома органическими веществами. В этих условиях органические вещества при окислении наряду с CO_2 и H_2O образуют ряд промежуточных продуктов.

Маскированные соки можно получить, если к раствору основного хромового соединения прибавить соль кислоты, обладающей большой склонностью к комплексообразованию с хромом. Такими солями являются главным образом соли органических кислот. Количество и характер добавляемой органической соли имеют решающее значение для качества и степени изменения дубящих свойств хромовых соков. Так, например, добавление к основным хромосульфатным сокам щавелевокислого натрия свыше одной молекулы на атом хрома снижает их связывание с коллагеном. При добавлении щавелевокислого натрия в количестве 0,5 молекулы на каждую молекулу $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ увеличивается связывание соединений хрома с коллагеном.

По некоторым данным [11], дубление комплексными соединениями хрома с солями органических кислот алифатического ряда в практике не привилось ввиду незначительного положительного эффекта. Поэтому в последние годы для добавления к хромовым сокам начали применять соли фталевой и других кислот ароматического ряда.

Комплексные хромфталатные соли обладают интенсивным дубящим действием и быстро продубливают кожу насквозь; при этом продолжительность дубления доходит до $2\frac{1}{2}$ час.

По данным И. И. Хохлова [11], применяя хромфталат, можно получить полные кожи увеличенной толщины (до 30%), причем рыхлые участки (пашины, полы и воротки) наполняются больше, чем плотные. Дубление маскированными соками проводится без пикелевания, что имеет существенное значение для технической кожи, соприкасающейся с металлами. Далее автор указывает, что при выработке велюра и технических кож для прокладок максимальное количество соли (считая на фталевый ангидрид) по отношению к окиси хрома должно составлять 200%; для обычных хромовых кож достаточно $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ этого количества.

При дублении маскированными соками лучше используются соединения хрома, следовательно, применение таких соков ценно как в техническом, так и в экономическом отношении.

ВЫПОЛНЕНИЕ ДВУХВАННОГО ДУБЛЕНИЯ

Двухванное дубление рекомендуется главным образом при выработке шевро. Состав первой ванны обусловлен количеством бихромата, которое зависит от желаемого содержания окиси хрома в коже (считая потерю хрома около 20%). Раньше для дубления расходовали до 5% (от веса голья) бихромата. Количество кислоты, необходимой для перевода бихромата в дихромовую кислоту, определяют приведенными выше уравнениями. Согласно стехиометрическому уравнению, на 294 весовые части калиевого хром-пика требуется 73 весовые части безводной соляной кислоты.

Практически кислоты расходуют меньше. Таким образом, в ванне создается избыток бихромата, который, играя роль соли, при пикелевании предохраняет голье от нажора. При таком варианте дубления пикелевание может быть исключено, хотя на практике оно обычно применяется. Количество кислоты в первой ванне устанавливается с учетом расхода ее на пикелевание. Для непикелеванного голья обычно берут 50% соляной кислоты (30%-ной) от веса бихромата, для пикелеванного эту величину уменьшают на количество кислоты, поглощенной из пикеля.

К хромирующей ванне рекомендуется добавлять от 2 до 4% алюминиевых квасцов, что придает коже более нежное лицо и она получается светлее.

Первую
менение бар
работать с
снизить поте
Процес
рез голья в
окраску; тр
составляет 3—
Восстан
ния или по
48 час. Пр
исходило хр
ния двухро
длительнее
лажи оно д
ванное гол
нием котор
это привод
сохраняютс

Вторая
практике б
от количес
упреждени
или глауб
был показ

В про
место при
довано хо

На на
время пос
вращении
с 30-мину

Перв
в 20% во
творенны
первого
ность хро
через пол
1 час вр
вом в 20
20%; пр
продолж

Пер
образом

25 Зака

Первую ванну можно проводить в барабане или баркасе. Применение барабана более эффективно, так как дает возможность работать с меньшими жидкостными коэффициентами (1—1,5) и снизить потери хромпика.

Процесс хромирования голья считается законченным, если разрез голья в плотном месте имеет равномерную оранжево-желтую окраску; требуемое для этого время при работе в барабане составляет 3—4 часа.

Восстановительная ванна следует сейчас же после хромирования или после пролежки хромированного голья в течение 16—48 час. Пролежка на стеллажах или в том же барабане, где происходило хромирование, необходима для равномерного распределения двухромовой кислоты по толще голья; чем толще голье, тем длительнее должна быть пролежка. При выстилке голья на стеллажи оно должно быть тщательно уложено, без складок. Хромированное голье надо также защищать от действия света, под влиянием которого происходит восстановление хрома в двуокись хрома; это приводит к образованию на кожах коричневых пятен, которые сохраняются и заметны при окраске кож в светлые тона.

Вторая ванна состоит из тиосульфата и соляной кислоты. На практике берут 3 части тиосульфата на 1 часть бихромата и 50% от количества тиосульфата соляной кислоты 30%-ной. Для предупреждения возможного нажора добавляют 3—5% поваренной или глауберовой соли. Порядок введения тиосульфата и кислоты был показан выше (стр. 375).

В процессе восстановления выделяется SO_2 , поэтому рабочее место при двухванном дублении должно быть обязательно оборудовано хорошей вентиляцией.

На наших заводах двухванное дубление проводят в настоящее время после пикелевания. В ванну из отработанного пикеля при вращении барабана вливают смесь двух растворов в два приема с 30-минутным перерывом.

Первый раствор состоит из 2% бихромата, растворенного в 20% воды, второй — из 3,2% алюминиевых квасцов, также растворенных в 20% воды. Количество материалов рассчитывают от первого гольевого веса. Температура ванны 25° . Продолжительность хромирования $2\frac{1}{2}$ —3 часа. Затем при вращении барабана через полую ось вливают 10% гипосульфита и 40% воды. Через 1 час вращения вливают серную кислоту в три приема с перерывом в 20 мин. Расход серной кислоты (100%-ной) — 2% и воды — 20%; продолжительность восстановления — около 4 час. Общая продолжительность дубления 7—8 час.

ВЫПОЛНЕНИЕ ДУБЛЕНИЯ МЕТОДОМ «ОРИГИНАЛ»

Первоначально дубление этим методом проводили следующим образом. В барабан загружали пикелеванное голье, затем вводили

в нерастворенном виде бихромат в количестве 0,8—1% и хромовые квасцы — 7—8% от веса голья. Барабан пускали в ход и вливали в него через полую ось 100% воды. Пикелеванное голье обрабатывалось этим раствором 2—3 часа при непрерывном вращении барабана. Затем отработанную жидкость сливали в сборник для использования при дублении следующих партий голья.

Вторая ванна состояла из 3—5% гипосульфита и 3% поваренной соли в объеме жидкости, равном 65—100% от веса голья. Продолжительность вращения барабана 3 часа.

Так как бихромат и хромовые квасцы загружали в барабан в нерастворенном виде, кожи получались с химическими ожогами в виде пятен и хрупким лицом (наблюдалась садка) вследствие соприкосновения кристаллического бихромата с гольем.

Этот метод был усовершенствован, причем бихромат и хромовые квасцы начали применять в виде растворов.

Методом «оригинал», как уже было сказано, вырабатывают шедро. Выполняют его следующим образом.

После пикелевания 50% отработанной жидкости сливают, затем при вращении барабана через полую ось вливают в него 6% хромовых квасцов, растворенных в 30% воды (от веса голья), или хромовый экстракт с основностью 0—5% (0,9% окиси хрома) и 0,7% бихромата, растворенного в 12% воды. Температура ванны 20°, продолжительность вращения барабана 2½ часа.

В отработанную первую ванну вводят 4,5—5% гипосульфита в нерастворенном виде и вращают барабан еще 2—2½ часа. Кожи после вращения с гипосульфитом получают зеленый цвет и выдерживают пробу на «кип».

РЕЖИМ ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ ПРИ ВЫРАБОТКЕ КОЖ РАЗНЫХ ВИДОВ

Изложенный выше порядок выполнения однованного дубления в одинаковой мере относится ко всем видам кожи, разница заключается только в технологических нормативах процесса. Это можно видеть из табл. 41.

Таблица 41

Полуфабрикат	Жидкостный коэффициент	Температура в °	Расход Cr_2O_3 в % от гольевого веса	Продолжительность дубления в час.
Опоек	0,7—0,8	18—22	1,8	6—8
Выросток	0,7—0,8	18—22	1,8	8—10
Полукожник	0,7—0,8	18—22	2,0	10—12
Шедро и хромовая козлиная	0,7—0,8	18—22	1,6	8
Шеврет	0,7—0,8	18—22	1,2—1,6	8
Свиные хромовые кожи	0,7—0,8	18—22	1,6	10

АППАРА

Хромово
позволяет
вращения
механическо
мают и сб
жидкости
процесса.

При дв
в баркасе и
эффективно
костным ко
Хромово

шении со с
Для х
вые бараб
в 1½—2 р
жидкостью

Контр

через цех
числа пом
Мастер к
порядок
коэффици

в голье
проверяе
помнить,
пробу на
случае д
температ
кип не
объясня

удержив
дублени
мовом с

Пр
буемое
жание
сока, д

По
тшатель
лит да
После

АППАРАТУРА, ПРИМЕНЯЕМАЯ ПРИ ХРОМОВОМ ДУБЛЕНИИ

Хромовое дубление, как правило, выполняют в барабанах. Это позволяет применять любой жидкостный коэффициент. Во время вращения барабана кожи подвергаются довольно интенсивному механическому воздействию, так как деревянные кулаки поднимают и сбрасывают их. Это вместе с постоянным перемешиванием жидкости и повышением температуры способствует ускорению процесса.

При двухванном дублении первая ванна может проводиться в баркасе или барабане. Применение барабана в этом случае более эффективно, так как дает возможность работать с меньшим жидкостным коэффициентом и снизить потери хромпика.

Хромовый сок вливают в барабан через полую ось при вращении со скоростью около 12 об/мин. (установлена опытом).

Для хромового дубления применяют так называемые хромовые барабаны типа БХА, диаметр которых всегда больше длины в $1\frac{1}{2}$ —2 раза; это способствует лучшему омыванию полуфабриката жидкостью, даже при малых жидкостных коэффициентах.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА

Контроль хромового дубления, осуществляемый мастером цеха через цеховую лабораторию, начинается с определения основности, числа помутнения и содержания окиси хрома в хромовом экстракте. Мастер контролирует количество вливаемого в барабан экстракта, порядок его заливки, температуру дубящей ванны, жидкостный коэффициент, наблюдает, как проникают хромовые соединения в голье по изменению цвета разреза в плотных участках кожи и проверяет продубленность кожи пробой на кип. Следует, однако, помнить, что многие кожи двухвального дубления не выдерживают пробу на кип при вполне удовлетворительном качестве. В этом случае для контроля продубленности целесообразнее определять температуру сваривания кожи. Следует отметить, что проба на кип не всегда определяет непродуб. Проф. Н. И. Егоркин [17] объясняет это тем, что хорошо продубленные наружные слои кожи удерживают от сокращения внутренние, непродубленные. К концу дубления необходимо определять содержание окиси хрома в хромовом соке из барабана, основность сока и число помутнения.

При недостатке в соке окиси хрома добавляют в него требуемое по расчету количество хромового экстракта. Если содержание окиси хрома нормальное, но резко снизилась основность сока, добавляют расчетное количество соды.

После дубления кожи выгружают на стеллажи лицом к лицу, тщательно расправляя все складки. Во время пролежки происходит дальнейшее связывание хромовых соединений с белками кож. После пролежки кожи приобретают повышенную способность вы-

Таблица 41

Длительность дубления в час.	Основность
6—8	8—10
8—10	10—12
10—12	8
8	8
10	10

держивать пробу на кип, большую прочность связывания хромовых соединений с белками.

ВЫПОЛНЕНИЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Операция нейтрализации начинается с промывки в барабане строганого полуфабриката проточной водой температуры 30—40° в течение 30—40 мин.; иногда промывку ведут вначале без смены воды. Расход воды — около 400 % от строганого веса кож.

Цель промывки заключается в удалении несвязанных хромовых солей, в противном случае они могут перейти в нерастворимое состояние под действием нейтрализующего агента.

При промывке надо учитывать состав воды; содержание в ней значительного количества карбонатов и бикарбонатов может вызывать нейтрализацию уже в процессе этой обработки; с этим надо считаться при дозировке нейтрализующего агента (применяющиеся нейтрализующие агенты были перечислены выше). В практике расход нейтрализующих агентов (в процентах от строганого веса кож) составляет:

Бикарбонат натрия	1—2
Сода	0,5—1
Бура	1—2
Гипосульфит	3—4
Бикарбонат аммония	До 6

Нейтрализующий агент в растворе (в 10- или 20-кратном количестве воды) вливают в аппарат обычно в 2—3 приема через 10 мин. Жидкостный коэффициент при работе в барабане 2—2,5, температура 30—40°. Продолжительность нейтрализации 45 мин. — 1 час. Готовность полуфабриката в процессе нейтрализации определяют по pH разреза кожи, величина которого в зависимости от характера последующих операций (крашения и жирования) устанавливается в пределах 4—5,5. Практически конец нейтрализации определяют проверкой окраски разреза кожи в огузке под действием индикатора метилового красного. Допускается окрашивание в красный цвет среднего слоя на 25—30 % толщины кожи.

После нейтрализации обязательно проводят промывку кож в течение 30—40 мин. водой той же температуры, при которой велась нейтрализация. Цель промывки — удалить из полуфабриката нейтральные соли, образовавшиеся при нейтрализации. После промывки кожи должны поступать непосредственно на крашение.

ПОРОКИ ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

При неправильном проведении дубления и предшествующих ему процессов могут образоваться следующие пороки кожи.

Жестеоб-
костью и отсутс-
твием при при-
родуб, в случае
голье, в случае
плохо удалены

Жестеобраз-
ком сильной не-
раздубливанию
При двуххв-
вызвана недос-
сильным выдел

Стяжка
операциях и ф-
лении вследствие
цевом слое ко-
няемых соков
ной кислотнос-
дубильного со

В двуххв-
во второй ва-
Нами н-
мины, предст-
ные по внеш-
имеют вид п-
на полуфабр-
небрежной у-
руются связ

Садка
хромовых к-
нейтрализа-
соединений.

Хром
с расплывч-
вследствие
основных х-
солями ок-
Хром
нии соды
полуфабри-
миака).

Кожа
дубленно
более сто-
мягкость
дубления

Жестеобразность. Этот порок характеризуется жесткостью и отсутствием полноты кожи. Его причиной может быть непродукт при применении сильно основных соков, при слабокислом голье, в случае умеренно основных соков, при голье, из которого плохо удалены кальциевые соли.

Жестеобразная кожа может быть получена также при слишком сильной нейтрализации, когда наружные слои подвергаются раздубливанию.

При двухванном дублении жестеобразность кожи может быть вызвана недостаточным поглощением двуххромовой кислоты или сильным выделением ее в раствор в восстановительной ванне.

Стяжка лица. Этот порок возникает в подготовительных операциях и фиксируется дублением, но может возникнуть и в дублении вследствие сильного связывания хромовых комплексов в лицевом слое кожи; это вызывается: 1) высокой основностью применяемых соков, 2) быстрой отдачей кислоты гольем, 3) недостаточной кислотностью пикелеванного голья, 4) высокой температурой дубильного сока.

В двухванном дублении стяжка лица получается при нажоре во второй ванне вследствие избыточного количества кислоты.

Намины. Кроме стяжки, в дублении могут возникнуть намины, представляющие собой также складки и морщины, но отличные по внешнему виду от появляющихся при стяжке. Намины имеют вид полос; они образуются при механических воздействиях на полуфабрикат (завивание вокруг кулаков барабана, загиб при небрежной укладке после дубления и т. п.). Эти полосы фиксируются связыванием хромовых комплексов с коллагеном.

Садка лица возникает вследствие сильного связывания хромовых комплексов в лицевом слое или раздубливания его при нейтрализации с отложением в этом слое нерастворимых хромовых соединений.

Хромовые пятна. Так называют темные, разной величины, с расплывшимися краями пятна на полуфабрикате. Они возникают вследствие отложения в лицевом слое нерастворимых, сильно основных хромовых соединений, при дублении сильно основными солями окиси хрома или вследствие перенейтрализации.

Хромовые пятна могут появиться при неосторожном приливании соды в барабан или под действием аммиака (при пролежке полуфабриката после дубления вблизи источников выделения аммиака).

СВОЙСТВА КОЖИ ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ

Кожа хромового дубления во многом отличается от кожи, выдубленной растительными дубящими веществами; она значительно более стойка к действию кислот и щелочей, обладает большой мягкостью и эластичностью. Размеры волокон кожи хромового дубления приближаются к размерам волокон воздушносухой

дермы. Объемный выход кожи хромового дубления 200—300 см³. Толщина и площадь ее меньше, чем кожи растительного дубления; меньшая площадь объясняется уплотнением кожной ткани, которое зависит от характера соединений хрома. Относительное сопротивление разрыву и тягучесть кожи хромового дубления больше, чем красnodубной.

Кожа хромового дубления по сравнению с кожей других видов имеет высокую температуру сваривания (до 120—130°) и не разрушается в кипящей воде. Поэтому ее применяют для быстрходных приводных ремней и изделий, работающих при высокой температуре, т. е. в условиях, в которых кожи растительного дубления быстро разрушаются.

Вследствие малого количества адсорбированных веществ в хромовой коже пластичность ее меньше пластичности красnodубной кожи. По этой же причине кожа хромового дубления поглощает значительное количество влаги из воздуха с относительной влажностью 90—100% и является легко водопроницаемой.

Раз высушенная хромовая кожа не может быть размочена снова в полной мере ни в горячей, ни в холодной воде. В этом случае вода, хотя и проникает легко в кожную ткань, но структурные элементы ее остаются непроницаемыми для воды, так как они теряют способность к обводнению вследствие взаимодействия соединений хрома с белками кожи.

БАЛАНС ХРОМОВЫХ СОЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ДУБЛЕНИЯ

Приводим расчет расхода Cr_2O_3 для дубления опойка. Среднее количество Cr_2O_3 в готовом опойке согласно практическим данным составляет около 4,4% от веса кожи при содержании гольевого вещества около 70%. При этих условиях количество окиси хрома в пересчете на гольевое вещество будет равно 6,28%.

Сколько надо израсходовать Cr_2O_3 на 100 кг голья, чтобы получить указанное количество окиси хрома в готовой коже?

Содержание гольевого вещества в голье, как показывает опыт, составляет около 28%. Зная процент Cr_2O_3 на гольевое вещество, легко определить общий расход окиси хрома x для дубления (на 100 кг голья):

$$x = \frac{6,28 \cdot 28}{100} = 1,76\%.$$

Допустим, что 1,76% Cr_2O_3 составляет приход. Расход окиси хрома будет состоять из содержания ее: 1) в готовой коже, 2) в хромовой стружке, 3) в отработанных соках, 4) в хромовой обрезе и лоскуте и 5) в промывных водах.

1. На основании баланса гольевого вещества весовой выход

готовых кож
вещества:

Отсюда
коже х

2. Со
Выход стр
или из 100
вещества
что состав

След
голья буд

3. С
соках.
окиси хр
 Cr_2O_3 с

4. С
Отход л
голья с
будет:

Ра
ставит

5.
Расхо
ными

готовых кож из 100 кг голья составляет около 25 кг или гольевого вещества:

$$\frac{25 \cdot 70}{100} = 17,5 \text{ кг.}$$

Отсюда содержание окиси хрома в готовой коже x_1 в пересчете на вес голья будет:

$$x_1 = \frac{17,5 \cdot 6,28}{100} = 1,1 \%$$

2. Содержание окиси хрома в хромовой стружке. Выход стружки с одной штуки полуфабриката составляет 0,4 кг, или из 100 кг голья в среднем получится 22 кг стружки. Гольевого вещества в хромовой стружке в среднем содержится около 26%, что составит:

$$\frac{22 \cdot 26}{100} = 5,72 \text{ кг.}$$

Следовательно, окиси хрома в стружке x_2 в пересчете на вес голья будет:

$$x_2 = \frac{5,72 \cdot 6,28}{100} = 0,36 \%$$

3. Содержание окиси хрома в отработанных соках. Отработанные хромовые соки содержат в среднем 2,5 г/л окиси хрома. При жидкостном коэффициенте, равном 0,7, потери Cr_2O_3 с отработанными соками x_3 к весу голья составляют:

$$x_3 = 0,7 \cdot 100 \cdot 0,0025 = 0,18 \%$$

4. Содержание окиси хрома в обрезе и лоскуте. Отход лоскута и обрезе от полуфабриката в пересчете на 100 кг голья составляет 0,9 кг. Гольевого вещества в лоскуте и обрезе будет:

$$\frac{0,9 \cdot 70}{100} = 0,63 \text{ кг.}$$

Расход окиси хрома с лоскутом и обрезью к весу голья x_4 составит:

$$x_4 = \frac{0,63 \cdot 6,28}{100} = 0,04 \%$$

5. Содержание окиси хрома в промывных водах. Расход окиси хрома без потерь с промывными водами и неучтенными потерями от веса голья x_0 составляет:

$$x_0 = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1,1 + 0,36 + 0,18 + 0,04 = 1,68 \%$$

Если приход Cr_2O_3 равен 1,76%, то потери окиси хрома в процессе промывок после дубления от веса голья x_5 составят:

$$x_5 = x - x_0 = 1,76 - 1,68 = 0,08\%.$$

МЕРОПРИЯТИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

При хромовом дублении приходится иметь дело с хромпиком, концентрированными серной и соляной кислотами. Работа с этими веществами требует весьма осторожного обращения во избежание вредного действия их на организм работающих.

Хромпик может оказывать вредное влияние на кожу и слизистые оболочки. Поэтому при работе с ним необходимо обязательно применять респираторы или повязки и предохранительные очки. При приготовлении хромовых экстрактов, кроме того, по возможности надо употреблять резиновые обувь, перчатки и передники; работающие должны часто мыть руки теплой водой с мылом; помещение, где готовят экстракт, должно быть изолировано от других цехов и иметь хорошую вытяжную вентиляцию.

Работать с серной и соляной кислотами необходимо в предохранительных очках, резиновых обуви и перчатках; ни в коем случае нельзя допускать перенесение или перевозку кислот в бутылках без соответствующей тары.

В дубильном цехе необходимо соблюдать чистоту; вращающийся барабан должен обязательно иметь ограждение.

3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ДУБЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА

Согласно данным большого числа исследований свойств основных соединений трехвалентного железа и кожи, приготовленной с их применением, в СССР дубление солями железа проводили следующим способом [18].

При выделке мелких кож голье сначала дубили основными солями железа, затем додубливали основными солями хрома. Подготовительные операции до пикелевания включительно проводились по нормальным методикам для хромового дубления. В отработанную пикельную жидкость приливали в два приема через 30 мин. раствор железной соли с основностью 15—18%; расход окиси железа Fe_2O_3 — 2,5% от веса голья. Продолжительность дубления — до 5 час. (до полного прокраса голья). К концу дубления в барабан в 2—3 приема вливали раствор нейтрализатора в количестве, необходимом для повышения pH кожи до 4—4,5. Затем кожи выгружали на стеллажи для пролежки в течение 12 час.

После пролежки на стеллажах следовали строжка, затем додубливание хромовыми соединениями; расход Cr_2O_3 — от 0,3 до

0,7% от веса го
должительность
дубления опреде
быть не ниже 8
дикам для кож
При выр

ю фти голье с
додубливали со
санного тем, чт
часть хромовы
строжка кож п
меньше расход
Дубление

Подготовитель
дили по норма
Хромирова
 Cr_2O_3 0,4—0,5
экстракта — 40
нием температу

Дубление
хромовом сок
до 4%-ной к
ностью 15—1
от первого го

Через ка
число помутн
лизующее ве
получения с
зующее вещ
явится при
25 мл дубил

После э
сок сливали
24 часа.

После
нами воды
воде темпе
нейтрализа
вещества —
тельность
нейтрализа

4. ПР

Алюм
гими вид

0,7% от веса голя, в зависимости от вида полуфабриката. Продолжительность дубления — от 3 до 8 час. Конец дубления контролировали определением температуры сваривания, которая должна быть не ниже 85°. Последующие операции — по нормальным методикам для кож хромового дубления.

При выработке обувной и шорно-седельной юфти голие сначала дубили основными солями хрома, затем додубливали соединениями железа. Этот метод отличается от описанного тем, что при додубливании более кислыми солями железа часть хромовых соединений вытесняется из кожи. Кроме того, строжка кож перед додубливанием при первом способе позволяет меньше расходовать соединений хрома.

Дубление по второму способу выполняли следующим образом. Подготовительные операции до пикелевания включительно проводили по нормальным методикам для юфти.

Хромирование производили в отработанном пикеле, с расходом Cr_2O_3 0,4—0,5% (от первого веса голя); основность хромового экстракта — 40%. Конец хромирования контролировали определением температуры сваривания, которая должна быть не ниже 80°.

Дубление соединениями железа проводили в отработанном хромовом соке или в чистой воде с добавлением поваренной соли до 4%-ной концентрации. Раствор железных соединений с основностью 15—18% заливали в один прием из расчета 2—2,2% Fe_2O_3 от первого голевого веса.

Через каждые 30—45 мин. вращения барабана определяли число помутнения и в дубящую ванну медленно приливали нейтрализующее вещество из расчета 50% требуемого количества для получения соответствующего показателя помутнения. Нейтрализующее вещество добавляли до тех пор, пока помутнение не появится при прибавлении 10 мл 0,1 н. раствора едкого натра на 25 мл дубильного раствора.

После этого кожи выгружали на стеллажи, а отработанный сок сливали в канализацию. Продолжительность пролежки 18—24 часа.

После пролежки следовала промывка в барабане с 2—3 сменами воды по 30—40 мин. каждый раз. В последней промывной воде температуры 30—35° выполняли нейтрализацию. Раствор нейтрализатора добавляли в 2—3 приема; расход нейтрализующего вещества — 0,2% от веса голя (считая на бикарбонат). Продолжительность процесса 1 час. Температура сваривания кожи после нейтрализации должна быть не ниже 76°.

4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ДУБЛЕНИЯ

Алюминиевое дубление применяют или в комбинации с другими видами или при выделке кожи, называемой лайкой. В лите-

ратуре по кожевенному производству лайку часто рассматривают как кожу комбинированного алюминиево-жирового дубления. Это не может быть признано правильным, так как яичный желток, применяемый при выделке лайки, никакого жирового дубления не производит.

Основные свойства лайки — большая тягучесть и пластичность — обуславливаются сильным разрыхлением структуры дермы и введением в нее веществ, дающих слабый эффект дубления.

Лайка применяется главным образом как перчаточная кожа, кожа для одежды и в некоторых случаях для верха изящной обуви. Сырьем для изготовления лайки служат шкуры овец и коз.

В операциях отделки лайки весьма существенное значение имеет мятые на тянущей машине.

Обезволаживание выполняется обычными способами, применяемыми при выработке кож хромового дубления. Обезволаженное голье подвергают обжорному золению в течение 5—25 дней (в зависимости от развеса и плотности шкур).

После обезволаживания и мягчения голье обычно проходит киселевание. Характерна для выделки лайки тщательная чистка лица, которая выполняется несколько раз.

После перечисленных операций голье поступает в барабан на алюминиевое дубление. Дубящая ванна состоит из алюминиевых квасцов или сернокислого алюминия (глинозем), поваренной соли, муки и яичного желтка. Соотношение отдельных компонентов, применяемое на практике, весьма разнообразно и соответствует следующим пределам (в % от веса голья);

Алюминиевые квасцы	5—20
Мука пшеничная	10—20
Яичный желток	1—4
Поваренная соль	2—6
Вода	30—120

Значение отдельных компонентов смеси можно рассматривать следующим образом: алюминиевые квасцы в растворе гидролизуются, выделяя серную кислоту и основную соль окиси алюминия, которая связывается с коллагеном и производит дубящее действие; серная кислота обуславливает нажор голья; чтобы воспрепятствовать сильному нажору, добавляют поваренную соль, которая, кроме того, уменьшает связывание алюминиевого соединения с коллагеном, поэтому очень важно определенное соотношение между квасцами и поваренной солью в дубящей ванне; на практике оно соответственно равно 3—4:1; мука имеет значение как наполнитель; она придает коже полноту и мягкость; кроме того, органические кислоты из киселя, смешанные с алюминиевыми квасцами, входят в состав алюминиевого комплекса, улучшая его дубящие свойства; яичный желток является жирующим материалом.

Обработка
в пределах о
температуре.
желтка полу
звания алю
Окончат
жением в х
тяжке на тя
вторая тяжк
Лайку с
ванием.

В посл
менять пос
термоустойч
нение».

Еще в
растворы к
вание бел
В дальней
кремнекис
в природе
экономиче

В СС
чалось в
цели реко
до 58% к
ковском
использов
щего дуб
циях, и в
торое вр

С 19
дубления
приготов
стекло
стеклом
лочную
кает по

Пр
вая кис

Обработка голя алюминевыми квасцами продолжается в пределах одного часа, затем полуфабрикат сушат при умеренной температуре. После сушки рекомендуется продолжительная пролежка полуфабриката в прохладном месте для дальнейшего связывания алюминиевой соли белками кожи.

Окончательная обработка кож состоит в увлажнении их погружением в холодную воду, последующей пролежке в штабелях и тяжке на тянульных машинах. Затем следуют легкая подсушка и вторая тяжка на машине, после чего кожи поступают на хранение.

Лайку с лицевыми пороками отделяют по бахтарме пемзованием.

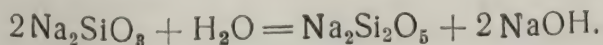
В последнее время обработку солями алюминия начали применять после растительного дубления кож для повышения их термоустойчивости. Подробно об этом сказано в разделе «Наполнение».

5. КРЕМНЕКИСЛОЕ ДУБЛЕНИЕ

Еще в середине XIX века было обнаружено, что коллоидные растворы кремнекислоты вызывают в растворах желатины образование белых хлопьевидных осадков, нерастворимых в воде. В дальнейшем это явление навело на мысль об использовании кремнекислоты в качестве дубителя. При колоссальных запасах в природе соединений кремния кремнекислосое дубление было бы экономически весьма выгодным.

В СССР применение кремнекислоты в качестве дубителя началось в 1930—1931 гг. по инициативе И. Б. Басса [18]. Для этой цели рекомендовали нефелин, содержащий, наряду с алюминием, до 58% кремнезема. Д. Н. Жемочкин [18] указывает, что на московском кожевенном заводе имени Л. М. Кагановича нефелин использовали как материал, подготавливающий голье для последующего дубления. Кремнекислоту применяли в небольших концентрациях, и влияния ее на свойства кожи не было заметно. Через некоторое время экспериментальные работы с нефелином прекратились.

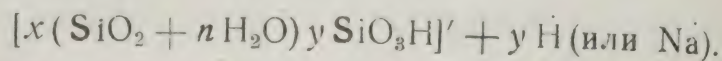
С 1938 г. А. Н. Михайлов в ЦНИКП занялся исследованием дубления кремнекислотой. В качестве исходного материала для приготовления дубящего соединения применялось растворимое стекло (Na_2SiO_3), водный раствор которого называется «жидким стеклом». Раствор жидкого стекла при гидролизе дает резко щелочную реакцию с образованием двуметасиликата, которая протекает по следующей схеме:



При действии на силикат натрия кислоты образуются кремневая кислота и соль:



По прошествии некоторого времени кремневая кислота переходит в коллоидное состояние, причем ее состав соответствует не простой формуле H_2SiO_3 , а более общей:



Таким образом, золь кремневой кислоты является ацидоидным. Дубящим действием обладает лишь золь кремневой кислоты. Поэтому очень важно получение устойчивого золя. Для этого раствор силиката натрия (приготавливается растворением в автоклаве) надо приливать к раствору кислоты, а не наоборот. Одновременно надо помнить, что концентрированные растворы кислот легко вызывают коагуляцию кремнекислоты.

А. Н. Михайлов [19] рекомендует жидкое стекло перед смешиванием с кислотой разбавлять до щелочности 0,8—0,9 н. Такой раствор приливают при непрерывном перемешивании к раствору серной или соляной кислоты 2 н. концентрации; кислотность полученного раствора должна быть в пределах 0,1—0,07 н. Корректирование кислотности производят добавлением кислоты или жидкого стекла.

Голье, обработанное кремнекислотой, обладает всеми признаками выдубленной кожи в отношении сваривания, пористости, прочности и других свойств. Количество кремнекислоты, связанной с коллагеном, составляет 54,5% (считая на окись кремния). Характер этой связи пока неизвестен. Объясняется это тем, что кремнекислое дубление почти еще не изучено.

А. Н. Михайлов [19] считает, что кремнекислота, подобно таннидам, обладает очень слабыми кислотными свойствами и имеет в частице большое количество реакционноактивных центров; посредством этих центров может осуществляться скрепление смежных частиц белков кожной ткани. Такое скрепление является одним из основных признаков дубления. Из этого следует, что характер взаимодействия соединений кремния с белками подобен взаимодействию их с другими дубящими соединениями.

Выше было указано на отрицательное свойство кожи чисто-кремнекислого дубления. Указанный недостаток можно устранить комбинированием кремнекислоты с другими минеральными соединениями, применяемыми для дубления (алюминий, хром, железо).

На основании исследовательских данных передовых кожевенных заводов СССР и ЦНИКП, А. Н. Михайловым была разработана методика дубления кремнекислотой в комбинации с сульфитцеллюлозным экстрактом. Голье после пикелевания обрабатывают сульфитцеллюлозным соком до сквозного прокраса. Затем следует кремнекислое дубление в две фазы до полного продуба. После дубления кремнекислотой следуют промывка, затем додубливание сульфитцеллюлозным экстрактом. На 100 кг готовой кожи расходуется 25 кг таннидов сульфит-

целлюлозные
кислоты.
Физиче-
сближаются
Крем-
(см. стр.

6.

Цирк
как ZrCl_4
В во-
зованием

Гидр
тельно б
собен об
лучше г
Лаб
кония д
Был
на пике
нения, д
вании э
кониев
с основ
подтвер
Дл
мендуе

П
в твер
около
В
ния
в рас
чего
нейтр

целлюлозного экстракта, 11,5 кг силиката натрия и 33 кг серной кислоты.

Физические свойства кожи, выдубленной этим методом, приближаются к свойствам обычных жестких красnodубных кож.

Кремнекисло-железное дубление исследовала И. С. Шестакова (см. стр. 545).

6. ДРУГИЕ ВИДЫ МИНЕРАЛЬНОГО ДУБЛЕНИЯ

ЦИРКОНИЕВОЕ ДУБЛЕНИЕ

Цирконий образует три группы солей: 1) нормальные, такие как $ZrCl_4$, 2) основные $ZrOCl_2$ и 3) цирконаты Na_2ZrO_3 .

В водных растворах нормальные соли гидролизуются с образованием основной соли циркония и свободной кислоты:



Гидролиз нормальных циркониевых солей протекает значительно быстрее, чем солей хрома и алюминия. Цирконий способен образовывать комплексные соединения. Из нормальных солей лучше гидролизуются сульфат циркония.

Лабораторные исследования показали [21], что сульфат циркония дает лучшую кожу, чем нитрат циркония.

Было обнаружено, что при действии нормальным сульфатом на пикелеванное голье происходит фиксация циркониевого соединения, даже при таких низких значениях pH, как 1—1,75. На основании этого некоторые исследователи заключают, что реакция циркониевых соединений с коллагеном отличается от реакции его с основными солями хрома и алюминия. Этот взгляд еще требует подтверждения.

Для практического применения циркониевого дубления рекомендуется следующий состав [20]:

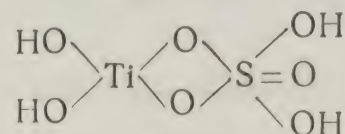
Пикелеванное голье	100 кг
Поваренная соль	10 "
Циркониевая соль (сульфат циркония)	20 "
Вода	250 л

При этом рекомендуется циркониевую соль загружать в ванну в твердом виде. Величина pH в начале дубления должна быть около 2—3.

В таком растворе голье обрабатывают до полного проникновения циркониевого соединения. После пролежки полуфабриката в растворе в течение ночи голье нейтрализуют до pH=3, после чего кожи промывают и подвергают строжке, затем продолжают нейтрализацию дальше до pH=4,5—5,0.

ТИТАНОВОЕ ДУБЛЕНИЕ

Титан во всех важнейших соединениях четырехвалентен. Двуокись титана TiO_2 практически нерастворима ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей. Соли двуокиси титана называются титанитами. Легко растворимым соединением является дигидрат титанилсульфат, которому приписывается строение сульфокислоты [21]:



Из соединений титана дубящими свойствами обладают сернокислые соли.

Приготовление дубильных растворов соединений титана связано с большими трудностями, так как титановые соли способны полностью гидролизаться с выделением нерастворимой в воде метатитановой кислоты H_2TiO_3 .

В качестве исходного соединения при титановом дублении лучше всего применять дигидраттитанилсульфат, который можно получить из ильменита без образования метатитановой кислоты.

Для получения дубящих соков из соединений титана необходимо раствор дигидраттитанилсульфата нейтрализовать мелом. Степень нейтрализации должна иметь отношение $H_2SO_4 : TiO_2 = 129 : 100$ в начале дубления и соответственно $61 : 100$ в конце дубления (Г. А. Арбузов и З. И. Кузнецова, МТИЛП).

Корректирование кислотности в процессе дубления осуществляется путем периодической дачи раствора соды. Расход TiO_2 должен составлять не менее 10% от веса голяя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Стиасни, Кожевенная химия, Гизлегпром, 1934.
2. И. И. Страхов, Характер взаимодействия хромовых комплексов с важнейшими группами белка, «Журнал прикладной химии», т. XXIV, № 2, 142, 1951.
3. K. Gustavson, JISLTC, XX, 4, 1937.
4. Н. Барабанов и М. Кутовский, Поглощение хрома, свариваемость и усадка, «Вестник кожевенной промышленности и торговли», № 10, 517, 1928.
5. Е. Прейс, Физико-химические свойства сульфитхромовых комплексов, «Вестник кожевенной промышленности и торговли», № 12, 692, 1929.
6. И. П. Страхов, Влияние последовательных процессов на связывание соединений хрома в коже, «Легкая промышленность» № 11, 1952.
7. Н. В. Чернов, Курс технологии кожи, ч. II, Гизлегпром, 1939.
8. И. П. Страхов, Влияние восстановителей хрома на свойства кожи, «Легкая промышленность», № 3, 141, 1949.

9. М. А. Ильинский и Д. И. Каднер, Первичное воздействие хромовой кислоты на животное волокно, «Журнал русского физико-химического общества», т. IX, 193, 1928.

10. И. П. Страхов, О свойствах хромовых соединений в кожах дубленного дубления, «Легкая промышленность», № 8, 17, 1948.

11. И. И. Хохлов, Влияние метода дубления на качество шевро, Гизлегпром, 1949.

12. К. Густавсон, Кислотность хромовой кожи (реферат), «Вестник кожевенной промышленности и торговли», № 6—7, 1930.

13. А. С. Костенко, Дубление солями железа в комбинации с солями хрома, Сборник ЦНИКП, № 8, 67, 1935. Взаимодействие солей железа и хрома с коллагеном при комбинированном хромо-железном дублении, Сборник ЦНИКП, № 2, 1934.

14. И. П. Страхов, Влияние восстановителей хрома на свойства кожи, «Легкая промышленность», № 3, 14, 1949.

15. Н. Котельников и И. Б. Басс, О сухом хромовом дублении, «Вестник кожевенного синдиката», № 2—3, 45, 1926.

16. Я. П. Беркман, О дублении концентрированными растворами солей хрома, «Вестник кожевенного синдиката», № 1, 89, 1925.

17. Н. И. Егоркин, Производственные пороки хромовой кожи, Гизлегпром, 1934.

18. Д. Н. Жемочкин, Новые методы дубления кожи, Гизлегпром, 1944.

19. А. Н. Михайлов, Применение кремнекислоты для дубления, «Легкая промышленность», № 1—2, 29, 1943.

20. G. Laughlin, E. Theis, The Chemistry of Leather Manufacture, 1945.

21. Г. П. Лучинский, Химия титана, Госхимиздат, 113, 1941.

Глава X

ЖИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ЖИРОВОЕ ДУБЛЕНИЕ, ФОРМАЛЬДЕГИДНОЕ ДУБЛЕНИЕ

1. ЖИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В кожевенном производстве в качестве жирующих веществ применяются животные жиры, растительные и минеральные масла, продукты их переработки и др.

Жиры представляют собой главным образом сложные эфиры глицерина и высокомолекулярных жирных кислот.

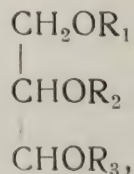
Основными элементами, входящими в состав жиров, являются С, Н, О; их содержание колеблется в следующих пределах (в %):

С 76—79

Н 11—13

О 10—12

Жиры представляют собой группу химических соединений, в состав которых входит смесь различных триглицеридов, диглицеридов и моноглицеридов. В общем виде формула жира может быть изображена таким образом:



где R_1, R_2, R_3 — остатки жирных кислот.

Наиболее часто встречающиеся в жирах жирные кислоты представлены в табл. 42.

Наряду с глицеридами в состав жира в большем или меньшем количестве входят стеарины и фосфатиды.

Жиры характеризуются рядом показателей (констант).

Удельный вес (при 15°) колеблется в пределах от 0,91—0,97. Наибольшим удельным весом обладает касторовое

Название жирной кислоты	
Уксусная	...
Масляная	...
Капроновая	...
Миристиновая	...
Пальмитиновая	...
Стеариновая	...
Олеиновая	...
Рицинолевая	(одна двойная)
Линолевая	(одна двойная)
Линоленовая	(две двойные)
Триолеиновая	(три двойные)
Клепанононовая	(четыре двойные)
...	...

масло вследствие кислот.

Температура является одной из характеристик молекулярной массы. На понижении

Титр

ных кислот

Из хим

Кислот

кали, неопред

щихся в

Число

едкого количества

так и связ

Эфир

едкого количества

в 1 г жира

Ион

присоедин

Ацет

грамм

26 Зак

Таблица 42

Название жирной кислоты	Эмпириче- ская фор- мула	Мол. вес	Температура в °		Уд. вес
			плавления	кипения	
Уксусная	$C_2H_4O_2$	60,09	16,5	118,1	1,05
Масляная	$C_4H_8O_2$	88,06	—4	163	0,964
Капроновая	$C_6H_{12}O_2$	116,1	—1,5	205	0,9220
Миристиновая	$C_{14}H_{28}O_2$	282,2	53,8	196,6	0,8620
Пальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$	263,3	62,5	215	0,8530
Стеариновая	$C_{18}H_{36}O_2$	284,3	70,5	232	0,8450
Олеиновая (одна двойная связь) . . .	$C_{18}H_{34}O_2$	283,3	140	232,2	0,8398
Рицинолевая (одна двойная связь) . . .	$C_{18}H_{34}O_3$	298,3	—	—	—
Линолевая (две двойных связи)	$C_{18}H_{32}O_2$	260,3	—	230	0,9144
Линоленовая (три двойных связи)	$C_{18}H_{30}O_2$	278,3	—	233	0,9142
Клупанодоновая (пять двойных связей) . . .	$C_{22}H_{32}O_2$	Жидкость с характерным рыбным запахом			

масло вследствие большого содержания глицеридов рицинолевой кислоты.

Температура плавления вследствие того, что жир не является однородным соединением, колеблется. С повышением молекулярного веса жирных кислот температура плавления повышается. Наличие в молекуле жира двойных связей сказывается на понижении температуры плавления.

Титр жира представляет собой температуру застывания жирных кислот, выделяемых из жира.

Из химических констант укажем следующие.

Кислотное число — количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г испытуемого вещества.

Числом омыления называется количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации всех (как свободных, так и связанных с глицерином) кислот, содержащихся в 1 г жира.

Эфирное число показывает, какое количество миллиграммов едкого кали необходимо для омыления глицеридов, содержащихся в 1 г жира.

Иодным числом называют количество граммов иода, присоединяющегося к 100 г испытуемого вещества.

Ацетильное число характеризуется количеством миллиграммов едкого кали, которое необходимо для нейтрализации

уксусной кислоты, образовавшейся при омылении 1 г ацетилированного вещества.

Перечисленные константы жира играют исключительно важную роль при специальном жировом анализе, так как элементарный количественный анализ не дает представления о химических свойствах жира.

Например, иодное число дает возможность судить о количестве ненасыщенных связей, и почти безошибочно можно сделать вывод о наличии олеиновой или линолевой кислоты в том или ином жире. Различия в константах отдельных жиров часто бывают четко выражены, вследствие чего нетрудно установить наличие даже небольшого количества примесей [1].

Жиры, в особенности животные, во время их хранения и переработки могут подвергаться различным химическим изменениям. Чаще всего встречаются с такими явлениями, как прогоркание, высыхание жира и омыление.

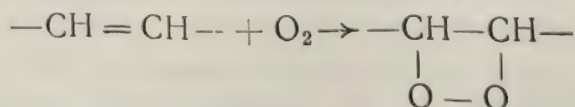
Прогоркание представляет собой химический процесс изменения жира, который сопровождается изменением запаха, вкуса и цвета. В процессе прогоркания жирные кислоты некоторых жиров расщепляются и переходят в низшие, при этом кислотное число и число омыления постепенно повышаются, а иодное число понижается. Предполагают, что ферменты и микроорганизмы способствуют прогорканию жира.

Высыхание жира представляет собой явление, связанное с превращением жира из жидкого в твердое состояние. Процесс высыхания масла связан с качественным составом жирных кислот, входящих в тот или иной жир. Установлено, что чем больше непредельных глицеридов содержится в жире, тем легче совершается изменение его и высыхание. Указанные изменения сопровождаются окислением жира кислородом воздуха.

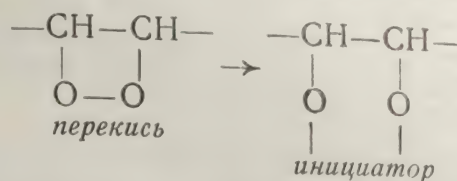
Вопросу изучения реакции окисления жиров было посвящено много работ. Наиболее вероятной следует признать теорию самоокисления, предложенную акад. А. Н. Бахом, которая основана на представлении о молекуле кислорода, как о соединении ненасыщенном и способном присоединяться к окисляемому веществу без предварительной диссоциации на атомы [2].

Благодаря наличию свободной энергии у ненасыщенных соединений молекулярный кислород выводится из инертного состояния, и происходит присоединение к окисляемому веществу по следующей схеме:

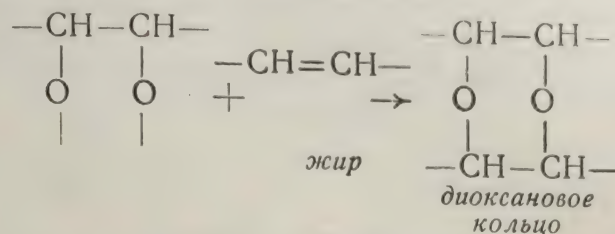
I. Образование перекиси:



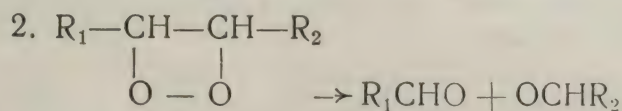
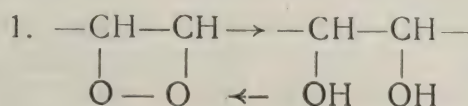
II. Активация перекиси — образование «инициаторов»:



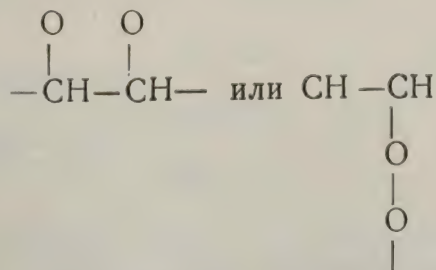
III. Окислительная сополимеризация:



Одновременно может иметь место таутомерная перегруппировка перекиси в кетонспирт [1] и расщепление перекисей с образованием низкомолекулярных кислот и альдегидов [2]:

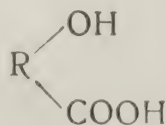


Академик Н. Н. Семенов [3] большое значение придает цепным реакциям при окислении жиров, которые образуются в том случае, когда энергия химической реакции передается одному типу молекул, а не рассеивается равномерно между всеми молекулами. Образующиеся соединения, имеющие цепи, и были названы «инициаторами» полимеризации:

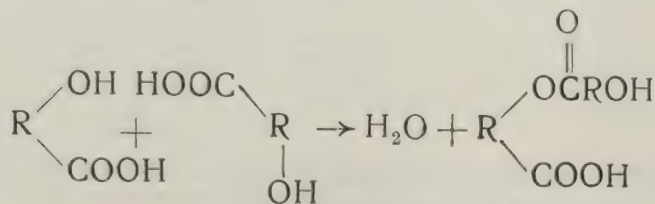


Согласно теории самоокисления, предложенной акад. А. Н. Бахом, основной реакцией, обуславливающей переход жира из жидкого состояния в твердое, является реакция окислительной сополимеризации.

При окислении жиров и масел могут иметь место реакции образования эстолидов и лактидов, что объясняется наличием одновременно и спиртовых и кислотных групп в жирных кислотах, входящих в состав жира. Например, если взять рицинолеву кислоту и условно обозначить ее

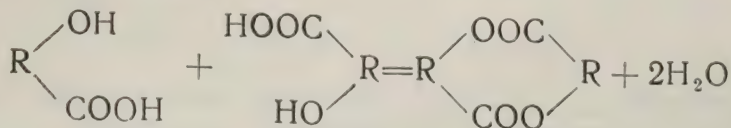


то образование эстолида будет происходить по схеме:

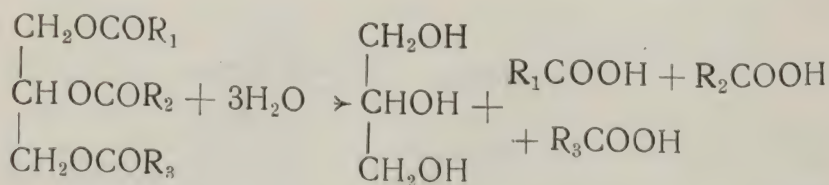


Полученная оксикислота может вступать во взаимодействие с еще одной молекулой оксикислоты, в результате чего возможно образование кислот с большим молекулярным весом.

Если же две оксикислоты будут взаимодействовать так, что гидроксил одной вступает в реакцию с карбоксилем другой кислоты, то получаются лактиды:



Практически важное значение имеет реакция омыления. Как и все сложные эфиры, глицериды в определенных условиях присоединяют три частицы воды и распадаются на жирную кислоту и глицерин по схеме:



С помощью реакции можно узнать общее количество жирных кислот, входящих в данный жир. Расщепление жира осуществляется до конца под действием кислот и щелочей при повышенных температурах; в последнем случае реакция осложняется взаимодействием щелочи с жирными кислотами, в результате чего образуются мыла.

Способ с
применение в

Животны
в различных
в расплавлен
вотного. Жир
ляемых орга
жира завися
климата, где

Говяж
и из внутр
от 88 до 94
Показат

Цвет

Конс
Уд. в
Темп

Числ
Иодн
Коэф

Говяжь
стеариновой
причем бол
риновой ки
количество
его содерж
Бара
вяжьему.
Показа

Цве
Уд.
Тем
Коз
Ки
Ио.

Баран
пальмитин
(36—43 %)
Баран
нок и зап
Сви
между тв

Способ сернокислотного расщепления жиров получил широкое применение в стеариновом производстве.

ЖИРЫ ЖИВОТНЫЕ

Животные жиры находятся почти во всех тканях организма в различных количествах. У живых животных жиры находятся в расплавленном состоянии и затвердевают лишь после смерти животного. Жиры входят также в состав некоторых продуктов, выделяемых организмом, например, молока. Свойства и количество жира зависят от природы самого животного, его возраста, пола, климата, где обитает животное, пищи и т. д.

Говяжье сало добывается из подкожной жировой ткани и из внутренних органов, где содержание жира колеблется от 88 до 94%.

Показатели говяжьего сала следующие:

Цвет	Слегка желтоватый
Консистенция	Твердая
Уд. вес	0,937—0,952
Температура плавления	40—50°
застывания	30—38°
Число омыления	190—200
Иодное число	18—48
Коэффициент преломления при 60°	1,4510—1,4539

Говяжье сало состоит из смешанных глицеридов олеиновой, стеариновой, пальмитиновой, линолевой и миристиновой кислот, причем больше всего содержится олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислоты. Свежее говяжье сало содержит незначительное количество свободных жирных кислот (0,05—0,5%), при хранении его содержание их увеличивается до 20—25%.

Баранье сало по своим свойствам приближается к говяжьему.

Показатели бараньего сала следующие:

Цвет	Матовобелый
Уд. вес	0,937—0,961
Температура плавления	44—55°
Коэффициент преломления при 60°	1,4501
Кислотное число	2,25—2,50
Иодное число	31—46

Баранье сало содержит глицериды миристиновой (2,0—4,6%), пальмитиновой (24,6—27,2%), стеариновой (25—30,5%), олеиновой (36—43%), линолевой (2,7—4,3%) кислот.

Баранье сало легко прогоркает, приобретая желтоватый оттенок и запах стеариновой свечи.

Свиное сало по консистенции занимает среднее положение между твердыми и жидкими жирами.

На химические и физические свойства свиного сала оказывают влияние климатические условия, питание и возраст животного. Чистое свиное сало белого цвета, без запаха, с характерным вкусом.

Показатели свиного сала следующие:

Уд. вес	0,915—0,923
Температура плавления	28—40°
Коэффициент преломления при 40°	1,4577—1,4609
Иодное число	46—66
Число омыления	193—200

Свиное сало содержит глицериды пальмитиновой (24,6%), стеариновой (15%), олеиновой (50,4%) и линолевой (10%) кислот.

Конское сало представляет собой мазеобразную массу желто-оранжевого цвета.

Показатели конского сала следующие:

Уд. вес	0,916—0,922
Температура плавления	30—43°
Число омыления	195—204
Иодное число	71,4—86,3

В состав конского сала входят глицериды пальмитиновой (до 29%), стеариновой (до 7%), олеиновой (до 55%), линолевой (до 7%) кислот.

Копытное масло, применяемое в кожевенной промышленности, получается вываркой копыт.

Показатели копытного масла следующие:

Уд. вес	0,9038—0,9048
Кислотное число	0,1—6,3
Число омыления	191,8—196,2
Иодное число	66,6—79,3

В состав копытного масла входят: глицериды стеариновой (2—3%), пальмитиновой (17—18%), олеиновой (74,5—76,5%) кислот, глицерина (5—10%) и неомыляемых (0,1—0,5%).

Ценным свойством копытного масла является его устойчивость к прогорканию и окислению.

Мездровое сало представляет собой жир подкожной клетчатки шкур крупного и мелкого рогатого скота и получается от вытопки мездры. По консистенции мазеобразно. Температура плавления 41—42°. Иодное число колеблется в пределах от 37 до 40.

Яичный желток также находит применение для жирования кожи. Обычно в продажу поступает консервированным солью, бурой или салициловой кислотой. Жировые вещества яичного желтка состоят главным образом из глицеридов олеиновой, стеариновой и пальмитиновой кислот. Иодное число — 52; неомыляемые — 0,2%.

В состав
яичный желток

Жиры м
названием в
ным запахом
ричного и
группы: 1)
жиры.

К соб
морских ж
ворвань пол

С хими
ным образо
лот, как ф
числом дво
неприятный

Однако
глицериды
новая.

Иодное
от 120 до
до 125.

Число

Пече
таких рыб
значительн
нием глиц
связями. И

Рыб
дины) пут
жиры, нар
риды так
ный вес
число — 1

Из р
дят прим
Кас
щевины,
сел касто
ным весо
руется в

В состав яичного желтка входит около 16% белка. Обладает яичный желток одновременно свойствами жира и эмульгатора.

ЖИРЫ МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ

Жиры морских животных обычно объединяются под общим названием ворвани [4]; характеризуются специфическим неприятным запахом, обладают цветом от светлокоричневого до темнокоричневого и имеют жидкую консистенцию. Ворвани делятся на три группы: 1) собственно ворвани, 2) печеночные жиры и 3) рыбы жиры.

К собственно ворвани относится жидкая часть сала морских животных — китов, дельфинов, тюленей. Собственно ворвань получается холодным или горячим прессованием сала.

С химической точки зрения ворвани представляют собой главным образом глицериды ненасыщенных жирных кислот и таких кислот, как физетоловая и клупонодоновая, обладающих большим числом двойных связей. Клупонодоновая кислота придает ворвани неприятный запах.

Однако, наряду с глицеридами непредельных кислот, имеются глицериды таких кислот, как миристиновая, пальмитиновая, стеариновая.

Иодное число жиров морских животных: китовой ворвани — от 120 до 140, тюленьей — от 122 до 162, дельфиньей — от 24,5 до 125.

Число омыления — от 189 до 290.

Печеночные жиры, получаемые выплавлением печени таких рыб, как треска, акула, скат, характеризуются присутствием значительного количества холестерина, а также большим содержанием глицеридов непредельных кислот с несколькими двойными связями. Иодное число этих жиров доходит до 352.

Рыбьи жиры добываются из целых туш рыб (сельдь, сардины) путем вываривания, прессования или экстрагирования. Рыбьи жиры, наряду с глицеридами насыщенных кислот, содержат глицериды таких кислот, как олеиновая, линолевая, линоленовая. Удельный вес — 0,920—0,934, число омыления — 170—194, иодное число — 103—182.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Из растительных масел в кожевенной промышленности находят применение касторовое масло, льняное, оливковое и хлопковое.

Касторовое масло получается прессованием семян клещевины, где содержится до 60% масла. Из всех растительных масел касторовое отличается значительной вязкостью и высоким удельным весом (0,9698). Хорошо растворимо в алкоголе и плохо растворяется в нейтральном эфире.

С химической точки зрения касторовое масло преимущественно состоит из триглицерида рицинолевой кислоты с незначительным количеством глицеридов стеариновой, олеиновой кислот. Иодное число — 81—90,6, число омыления — 176—191.

Льняное масло получается из семян льна холодным и горячим прессованием. Содержание масла в семенах колеблется в пределах 32—36%. Удельный вес — 0,915—0,9345; число омыления — 190—193; иодное число — 174—202; кислотное число — 0,6—1,5. В состав льняного масла входят главным образом глицериды таких непредельных жирных кислот, как линолевая, линоленовая, олеиновая.

Льняное масло находит применение в производстве лаковых кож.

Хлопковое масло добывается из семян хлопчатника, которые содержат от 34 до 39% масла. Удельный вес — 0,918—0,932, число омыления — 191—199, иодное число — 100,9—120,8.

В химическом отношении хлопковое масло представляет собой смесь глицеридов пальмитиновой, миристиновой, стеариновой, диоксистеариновой и олеиновой кислот.

Оливковое масло получается из маслин. Удельный вес — 0,9140—0,9205, число омыления — 185—206, иодное число — 79—85. Ценные свойства оливкового масла, как материала для жирования кожи, по всей вероятности, зависят от содержания в нем глицеридов олеиновой кислоты (до 72%) и сравнительно низкого содержания твердых жирных кислот (от 5 до 25% в зависимости от происхождения масла).

ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОВ

К продуктам переработки жиров и масел, применяющихся в кожевенном производстве, относятся: 1) сульфированные жиры и масла, 2) окисленные жиры, 3) мыла.

Применение реакций омыления, окисления и сульфирования к рассмотренным выше жирам и маслам позволило получить продукты, способные давать более стойкие жировые эмульсии.

Сульфированные жиры и масла

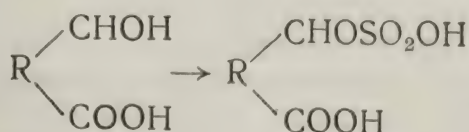
Сульфированные жиры и масла получают обработкой жиров концентрированной серной кислотой. Сульфирование ведется при температуре не выше 25—40°, причем количество серной кислоты колеблется в пределах от 10 до 30% от веса жира. Сульфирование осуществляется обычно в аппарате, снабженном мешалкой и имеющем двойные стенки для циркуляции холодной воды, во избежание большого повышения температуры при прибавлении к жиру серной кислоты. После окончания реакции сульфирования продукт промывается раствором Na_2SO_4 или NaCl и нейтрализуется щелочью.

При действии на жиры серной кислотой могут иметь место следующие реакции:

1. Омыление жиров с образованием свободных жирных кислот и глицерина.

2. Присоединение серной кислоты по месту двойной связи, причем присоединение идет через кислород.

В случае сульфирования касторового масла, которое в основном содержит оксикислоту (рицинолеву), присоединение серной кислоты может осуществляться не только по месту двойных связей, но и к группе CHON :



3. Образование сульфожирных кислот.

4. Образование эфира глицерина с серной кислотой.

5. Восстановление серной кислоты с выделением SO_2 . При последующей нейтрализации происходит омыление с образованием жирных и сульфожирных кислот.

Вследствие большого количества процессов, с которыми мы сталкиваемся при сульфировании, состав сульфированных масел и жиров очень сложен и еще недостаточно изучен.

Наиболее важным свойством сульфированных масел и жиров является их способность эмульгировать нейтральные жиры и масла, причем эта способность связана с наличием сульфожирных кислот, имеющих SO_3H -группу.

Способностью к сульфированию обладают многие растительные масла и животные жиры. В кожевенном производстве наибольшее применение получили: 1) сульфированное касторовое масло и 2) сульфированная ворвань.

Сульфированное касторовое масло известно под названием ализаринового масла (оно впервые было применено для ализаринового крашения тканей как смачивающее вещество).

Для приготовления ализаринового масла берется серной кислоты от 10 до 30 %, причем температура сульфирования не должна превышать 30—32°. Ализариновое масло не является однородным продуктом. Химический состав его в действительности очень сложен. В готовом виде ализариновое масло представляет собой густую желтовато-бурую жидкость с большим или меньшим содержанием воды (10—50 %) и нейтральных солей. С водой ализариновое масло дает эмульсию, которая при прибавлении аммиака переходит в прозрачный раствор.

Приводим состав ализаринового масла (в %) при удельном весе 1,046 (по данным Н. П. Костина):

Воды	59,8
Неомыляемых	0,1
Жирных кислот	19,01
Оксикислот	4,04
Сульфорицината	12,06
Золы	7,74

Сульфированная ворвань по своему составу и свойствам различна и зависит от природы взятой для сульфирования ворвани.

По внешнему виду сульфированная ворвань представляет собой густую вязкую массу темнокоричневого и темнобурого цвета. Сульфированная ворвань содержит продукты обугливания и гниения белковых веществ, попадающих в ворвань в процессе ее получения. С водой сульфированная ворвань дает молочнобелую стойкую эмульсию слегка кислого характера ($\text{pH} = 5,5-6,5$).

При сульфировании ворвани ее иодное число понижается, кислотное число повышается, содержание нерастворимых в петролейном эфире увеличивается.

Состав сульфированной ворвани в % (по данным Н. П. Костина) следующий:

Воды	19,40
Жирных кислот	69,04
Оксикислот	1,57
Золы	7,27
Общее содержание SO_3	3,08
Органически связанного SO_3	2,8

Сульфированное свиное сало — продукт светло-коричневого цвета с температурой застывания жирных кислот 30° . Сульфирование осуществляют серной кислотой в количестве 20 % от веса взятого жира. После сульфирования полученный продукт нейтрализуется приблизительно 15 %-ным раствором аммиака. pH жировой эмульсии из сульфированного свиного сала — 7—8.

Сульфированное свиное сало имеет следующие показатели:

Число омыления	186,6
Кислотное число	9,44
Иодное число	64,65
Неомыляемые вещества	6,15

Сульфированное свиное сало может применяться вместо сульфированной ворвани, и особенно хорошие результаты получаются при применении сульфированного свиного сала для поджировок огузков свиных шкур.

Окисленные жиры

К этой группе относится дегра, получаемая как отход в процессе жирового дубления (см. дальше «Жировое дубление»).

В своем составе дегра содержит от 5 до 10% оксикислот, обладает сильными эмульгирующими свойствами по отношению к другим жирам. Высокие эмульгирующие свойства дегры вызвали необходимость получения ее искусственным методом путем продувания воздуха через нагретую до 100—150° ворвань. По внешнему виду она напоминает естественную дегру, но обладает меньшей эмульгирующей способностью. Очень часто к искусственной дегре для повышения эмульгирующей способности добавляют мыла, шерстяной жир.

Показатели дегры следующие:

	Естеств.	Искусств.
Воды в %	13,31	25
Золы в %	0,32	0,3—0,5
Нерастворимых в петролейном эфире в %	0,31	6,0—8,0
Жирных кислот в %	86,1	48,5—50,0
Кислотное число	108	10,0
Иодное число	186,8	162,3
Число омыления	69	62

Мыла

Продукты омыления жиров в кожевенной промышленности (мыла) играют существенную роль, главным образом как эмульгаторы. Растворимые в воде мыла получаются в результате омыления жиров растворами едкого натра и едкого кали. Натриевые мыла имеют твердую консистенцию, калиевые — жидкую. Мыла выделяются из водных растворов при прибавлении нейтральных солей. Применяющиеся в кожевенном производстве мыла должны, как правило, иметь нейтральную реакцию. В жесткой воде образуются нерастворимые кальциевые мыла, которые при жировании оседают на поверхности кожи и затрудняют ее дальнейшую отделку.

Для производства кожи наибольшее применение нашли мыло «монополь» и марсельское мыло.

Мыло «монополь» представляет собой продукт омыления ализаринового масла с помощью едкого натра.

В зависимости от способа приготовления, данное мыло может иметь кислую, нейтральную или щелочную реакцию. Интересными свойствами мыла являются исключительно высокая эмульгирующая способность и нечувствительность к жесткости воды.

Марсельское мыло получается при омылении технических сортов оливкового масла. В марсельском мыле содержится большое количество омыляемой олеиновой кислоты, что представляет большой интерес для жирования кожи.

ВОСКА

Воска представляют собой смеси, основной составной частью которых являются сложные эфиры обычных жирных кислот и высокомолекулярных одноатомных и двухатомных спиртов. Кроме сложных эфиров, в состав воска входят свободные кислоты, свободные спирты и углеводороды. Из спиртов наиболее распространенным в животных восках является холестерин $C_{27}H_{46}O$ и фитостерин, отличающийся от первого кристаллизационной формой и температурой плавления. Являясь сложными эфирами, воска подвергаются так же, как и жиры, реакции омыления, но последнее протекает значительно труднее. По аналогии с жирами, воска могут быть животного, растительного и минерального происхождения. Из восков животного происхождения в кожевенном производстве применяются пчелиный воск, шерстяной жир и спермацет.

Остановимся коротко на характеристике восков.

Пчелиный воск представляет собой продукт, выделяемый железами, находящимися на брюшке медоносной пчелы. Воск нерастворим в спирте, растворяется в жирах, бензине, сероуглероде. Пчелиный воск состоит из церотиновой и мелиссиновой кислот, церотиново-мирицилового эфира, церилового и мирицилового спиртов. Кроме того, в пчелином воске содержится 12—15% углеводов. Точка плавления 63—70°; удельный вес — 0,959—0,975, кислотное число — 18—21; иодное число — 8—11; число омыления — 88—89.

Шерстяной жир, или **жиропот**, получается как выделение подкожных жировых желез овцы. Содержание жира в овечьей шерсти колеблется в зависимости от природы овцы и климатических условий от 6 до 35%.

Извлечение жира осуществляется промыванием сырой овечьей шерсти слабо щелочными эмульсиями. С химической точки зрения шерстяной жир представляет сложную смесь эфиров высших одноатомных спиртов и таких кислот, как миристиновая, ланоцириновая, карнаубовая и т. д. Шерстяной жир маслообразен. Удельный вес — 0,932—0,973, температура плавления 37,5—40°, иодное число — 15,3—28,9, число омыления — 77—130, коэффициент преломления — 1,4781. В очищенном виде шерстяной жир носит название **ланолина**.

Спермацет представляет собой твердую часть содержимого головных полостей кита-кашалота, отделяющуюся при прессовании на холоду. Состоит главным образом из цетина-эфира пальмитиновой кислоты и церилового спирта. Температура плавления 42—52°, удельный вес — 0,808—0,816, число омыления — 119—135, иодное число — 3—8.

Карнаубский воск — растительного происхождения, собирается с листьев бразильской пальмы и представляет собой смесь, в которой главную массу составляет сложный эфир церотиновой кислоты и мирицилового спирта. Цвет воска — от желтого до тем-

носерого. Т
иодное чис
преломлени
Воск
ждения и д
углей. Соде
шими алко
цвета, твер
цвета. Тем

Из м
няются гл
масла, пр
нефти, и в
вают кисло
влияют соб
ряда.

Вазели

с удельны

Вазели

осветител

по консис

родов от

меняется

Вер

происхож

Верет

с другим

температу

Пар

погонов

рючих сл

вого ряд

0,866—0,

При

температ

обладаю

представ

состава

кислот

В по

использу

Сюда о

и др.

Ост

носерого. Температура плавления $83-91^{\circ}$. Удельный вес — 0,999; иодное число — 10—13, число омыления — 79—88; коэффициент преломления при 40° — 1,472.

Воск монтан относится к воскам минерального происхождения и добывается экстракцией бензином некоторых видов бурых углей. Содержит эфиры монтановой и карбоцериновой кислот с высшими спиртами. В неочищенном виде воск темнокоричневого цвета, твердой консистенции, в очищенном виде — почти белого цвета. Температура плавления $73-80^{\circ}$.

МИНЕРАЛЬНЫЕ МАСЛА

Из минеральных масел в кожевенном производстве применяются главным образом так называемые вазелиновые масла, представляющие собой высококипящие фракции перегонки нефти, и веретенное масло. Для очистки погоны обрабатывают кислотой и щелочью. С химической точки зрения они представляют собой насыщенные углеводороды жирного или циклического ряда.

Вазелиновые масла представляют собой светложелтые жидкости с удельным весом 0,850—0,900, плохо омыляющиеся.

Вазелин получается из нефти как остаток после отгонки осветительных и масляных погонов. Температура плавления $80-70^{\circ}$, по консистенции мацеобразен, представляет собой смесь углеводородов от $C_{12}H_{26}$ до $C_{20}H_{42}$. Цвет в зависимости от степени очистки меняется от черного до белого.

Веретенное масло относится к маслам минерального происхождения и является продуктом перегонки нефти.

Веретенное масло применяется для жирования кожи вместе с другими жирами. Кислотное число — 0,07, зольность — 0,005%, температура застывания 45° .

Парафин — продукт, который выделяется из высококипящих погонов нефти или из продуктов сухой перегонки бурого угля и горючих сланцев. Представляет собой смесь углеводородов метанового ряда. Температура плавления от 36 до 62° , удельный вес — 0,866—0,917.

При пропускании воздуха через расплавленный парафин при температуре 160° образуется новый продукт — окисленный парафин, обладающий хорошими эмульгирующими свойствами. Продукт представляет собой смесь главным образом предельных кислот состава $C_{10}H_{20}$ со средним кислотным числом 239. Примесь окисленных кислот при неглубоком окислении невелика.

В последнее время для приготовления жирных эмульсий широко используются продукты, выпускаемые нефтяной промышленностью. Сюда относятся петролатум, паста кожевенная эмульгирующая и др.

Остановимся коротко на их характеристиках.

Петролатум является отходом в производстве нефтепродуктов и представляет собой смесь циклических твердых и жидких углеводородов с незначительным количеством высокомолекулярного минерального масла.

Паста кожевенная эмульгирующая выпускается нефтяной промышленностью на базе омыленных синтетических жирных кислот, которые получают в процессе окисления петролатума. Паста представляет собой чистую пастообразную массу от светложелтого до коричневого цвета и, согласно ГОСТ, должна изготавливаться следующего состава (в %):

Натриевого мыла	35—40
Неомыленного остатка	15
Окисленной массы	15
Воды, не более	20
Масла веретенного	25—30

Паста кожевенная эмульгирующая является хорошим эмульгатором (рН 2%-ной эмульсии 7—8,2). Цвет 5%-ной эмульсии белый или слегка кремовый, устойчивость эмульсии — в течение 2 час. должно выделяться масла не более 1%.

Опыты по изысканию и применению данной кожевенной пасты в качестве эмульгатора были проведены впервые П. И. Левенко, И. Н. Веретенниковым, С. В. Арбузовым и Г. Г. Виппер [7] и дали положительные результаты.

По заключению ЦНИКП, данный продукт повышает водонепроницаемость и может быть рекомендован для жирования кож.

ОЗОКЕРИТ

Представляет собой смолистое вещество с запахом керосина, удельным весом 0,91—0,97 и температурой плавления 58—98°. Чистый озокерит полностью растворяется в бензине, керосине, хлороформе, бензоле.

С химической точки зрения озокерит состоит из углеводородов парафинового ряда общей формулы C_nH_{2n+2} и известен под названием горный воск.

При обработке озокерита концентрированной серной кислотой при температуре 175° образуется продукт с температурой плавления 50—80°, имеющий удельный вес 0,91—0,94 и известный под названием церезина (искусственный воск). В состав церезина входят главным образом изопарафины.

Изучая вопрос повышения водостойкости юфти, И. И. Этингер и В. Н. Семенова (6) пришли к выводу, что наилучшие результаты получаются при применении жирующих смесей, содержащих в своем составе озокерит и парафин.

Деготь
или камен
деготь и
применени
Дре
химическо
вляет соб
углеводоро
Бер
и предста
0,926—0,9

Поми
промышл
чения за
шивки об
Замша т
для отде
оптическ
и мелко

Хара
слой у н
стороны
Замшу м
ства, всл
терно, ч
менно п
стостью
цаемост
набухан
сварива

Хим
зуются
золы с
согласн
тии) —

Жи
способн
приятн
жиры,
указани
большо

ДЕГТИ

Деготь представляет собой продукт сухой перегонки древесины или каменного угля, в зависимости от чего различают древесный деготь и каменноугольный. В кожевенном производстве находит применение древесный деготь, и в частности берестовый.

Древесный деготь — жидкость темного цвета. По своему химическому составу отличается большой сложностью и представляет собой смесь кетонов, альдегидов, фенолов, кислот, эфиров и углеводов, преимущественно жирного ряда.

Берестовый деготь — продукт сухой перегонки бересты и представляет собой черно-зеленую жидкость с удельным весом 0,926—0,945 и большим содержанием углеводов и фенолов.

2. ЖИРОВОЕ ДУБЛЕНИЕ

Помимо рассмотренных выше видов дубления, в кожевенной промышленности находит применение жировое дубление для получения замши, которая ценится потребителем как материал для пошивки обуви, перчаток, различных галантерейных изделий, одежды. Замша также применяется в технике как фильтрующий материал для отделения воды от бензина и как полировочный материал для оптических стекол. Сырьем для получения ее служат шкуры оленей и мелкого рогатого скота.

Характерной особенностью замши является то, что лицевой слой у нее удален и отделка может производиться как с лицевой стороны (оленья замша), так и с бахтармянной (замша из овчины). Замшу можно мыть в мыльном растворе без ущерба для ее качества, вследствие чего ее иногда называют моющейся кожей. Характерно, что после мойки и сушки она остается мягкой и одновременно плотной и нетряпичной. Замша обладает тягучестью и пористостью, вследствие чего характеризуется большой воздухопроницаемостью. Вначале замша пропускает воду, но затем, по мере набухания, делается совершенно водонепроницаемой. Температура сваривания замши 64—66°, удельный вес 0,3—0,45.

Химический состав и физико-механические свойства характеризуются следующими данными: содержание влаги 24%, содержание золы от 8 до 10%, содержание растворимых в сероуглероде согласно ГОСТ — не менее 3%. Предел прочности (среднее для партии) — 1,5 кг/мм². Удлинение при нагрузке 1 кг/мм² — 45%.

Жировое дубление осуществляется обработкой голья жирами, способными его продубить. Как показала практика работы предприятий, лучшими жирами являются тюлений жир, печеночные жиры, тресковый и дельфиний. Лучшие результаты от применения указанных жиров могут быть объяснены наличием относительно большого количества ненасыщенных связей.

аналогично действию сиккативов, применяющихся при окислении льняного масла. Резинат Со дается в количестве 0,3% от веса взятого жира.

Воздух помещения оказывает влияние на проведение процесса жирового дубления, а именно: чем суше воздух, тем быстрее протекает замшевание. В настоящее время методика жирового дубления претерпела целый ряд изменений, благодаря чему значительно сократился производственный цикл (например, не применяются мялки, где процесс мятья был весьма продолжителен, для отжима применяется гидравлический пресс и т. д.).

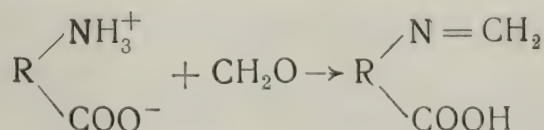
Голье, полученное после длительной золки и обработки на двойной машине, обезвоживается глауберовой солью и после отжима и строжки проходит жировое дубление в барабане в течение 2 час. Для лучшего связывания жира с белком после жирового дубления полуфабрикат идет в сушильную камеру с температурой 23—25° и 100%-ной относительной влажностью на 12 час. Затем голье для выравнивания влаги помещается во вращающийся барабан и через 2 часа вновь завешивается в сушильную камеру. Такой цикл повторяется 2—3 раза. Количество ворвани для жирового дубления обычно берется до 100% от веса готовой кожи. Остаток после дубления избыток означенной ворвани представляет собой дегру, о которой было сказано выше. Удаление дегры может быть осуществлено прессованием.

Процесс жирового дубления контролируется температурой сваривания полуфабриката.

3. ФОРМАЛЬДЕГИДНОЕ ДУБЛЕНИЕ

В качестве дубильного материала при формальдегидном дублении применяется формальдегид. Кожа формальдегидного дубления белого цвета, обладает устойчивостью к действию окислителей и восстановителей, дает сравнительно большой выход площади и обратимость усадки при температуре сваривания. Кожа является устойчивой к действию пота. Температура сваривания кожи 85—90°.

Механизм взаимодействия формальдегида с белками до сих пор окончательно не изучен. Уменьшение связывания формальдегида в случае дезаминирования белков позволяет сделать вывод, что может иметь место реакция формальдегида со свободными аминок группами по схеме:



Освобождающаяся карбоксильная группа придает коже, полученной формальдегидным дублением, кислый характер.

Получение высокой температуры сваривания при формальдегидном дублении позволяет предположить образование мостиков по типу «сшивания» между отдельными полипептидными цепями.

Проф. Н. В. Чернов [4] приходит к выводу, что дубящими свойствами обладает лишь полимеризованный формальдегид, и рассматривает формалиновую кожу как дерму, в которой свободные аминокрупы коллагена образовали химическое соединение с продуктами полимеризации формальдегида. Почти аналогичных взглядов придерживаются Я. М. Пурим и О. Д. Рохваргер [9].

Дубление формальдегидом рекомендуется проводить при жидкостных коэффициентах 0,75—1,5. Расход формальдегида составляет 1,5—2% от веса голья. pH ванны 7—8. Продолжительность колеблется в зависимости от развесов сырья от 6 до 8 час. После дубления рекомендуется пролежка полуфабриката и затем промывка его либо раствором аммиака, либо сернокислым аммонием. Может быть также рекомендована промывка раствором серной кислоты и бисульфитом.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зиновьев, Химия жиров, Пищепромиздат, 1939.
2. А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948.
3. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
4. Н. В. Чернов, Технология кожи, т. II, Гизлегпром, 1939.
5. А. А. Пчелин, М. М. Кацин, К. А. Краснов, Жирование и импрегнирование кожи, Гизлегпром, 1938.
6. И. И. Этингер и В. Н. Семенов, Повышение водостойкости юфти, Сборник ЦНИКП, № 19, 1952.
7. С. В. Арбузов, И. Н. Веретенников, Обмен техническим опытом, Сборник № 10.
8. В. А. Маркович, Производство замши и лайки, Гизлегпром, 1941.
9. Я. М. Пурим и О. Д. Рохваргер, Формальдегидное дубление меха, «Легкая промышленность», № 3, 1950.

СЛОЖ

Дуб
строение
дубящие

К р
сятся ве
растений
с гольем
ственной
танниды
свойства

Тан
тем в ст
в древес

Нек
во всех
деленны

Как
логичес

Час
ны ми

Вод
жащие
упаренн
дого со

1.

Кро
дубящи
ждают
алкало
металло

СЛОЖНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ДУБЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Дубящие вещества органической природы, имеющие сложное строение частицы, могут быть подразделены на растительные дубящие вещества и искусственные.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ДУБЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ ЭКСТРАКТЫ

К растительным дубящим веществам — танидам — относятся вещества, содержащиеся в различных органах разнообразных растений, экстрагируемые водой и способные при взаимодействии с гольем превращать его в кожу. Это определение отвечает хозяйственной деятельности человека и совершенно не характеризует таниды как вещества с определенными физико-химическими свойствами.

Таниды (сокращенно Т) чаще встречаются в коре ствола, затем в стволе корня или корневища, листьях и плодах, содержатся в древесине некоторых деревьев и очень редко встречаются в цветах.

Некоторые растения содержат таниды во всех или почти во всех своих органах; другие — только в некоторых или на определенных участках.

Как образуются таниды в теле растения, а также какое физиологическое значение имеют таниды в жизни, точно не установлено.

Части растений, содержащие таниды, называют дубильными материалами.

Водные вытяжки, полученные из дубильных материалов, содержащие таниды, нетаниды и некоторые нерастворимые вещества, упаренные до требуемой концентрации или высушенные до твердого состояния, называются дубильными экстрактами.

1. ТАНИДЫ, ИХ СТРОЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Кроме способности превращать голье в кожу, растительные дубящие вещества характеризуются рядом общих реакций: они осаждают в водном растворе желатину, образуют осадок в растворе алкалоидов и органических оснований, осаждаются солями многих металлов и дают цветные реакции с солями окисного железа.

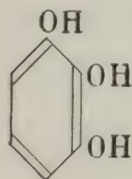
Ряд других качественных реакций специфичен для отдельных групп таннидов и зависит от особенности химического строения их молекулы.

Наряду с дубящими веществами, желатину осаждают также другие органические вещества. Например, фенолы, содержащие 15—30% фенольных гидроксильных групп, дают осадки как с желатиной, так и с алкалоидами. Вследствие этого можно утверждать, что вещества, не дающие осадка с раствором желатины и алкалоида, не являются таннидами, даже если на это указывают другие реакции. Однако сделать обратный вывод было бы не всегда правильно.

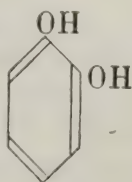
Химическое строение таннидов достаточно многообразно, однако отсутствует более или менее полное представление о большинстве молекул таннидов различной природы [1].

В состав молекул некоторых таннидов входят алифатические цепи, в молекулах других таннидов содержатся гетероциклы. Общим же для всех молекул таннидов является наличие некоторого количества ароматических ядер с несколькими оксигруппами. При этом, хотя бы в одном ядре, должны быть две или три оксигруппы в рядовом положении. Иначе говоря, все танниды — производные многоатомных фенолов. Подтверждением этому служат продукты распада молекул таннидов, получаемые в процессе сухой перегонки при температуре 180—200°.

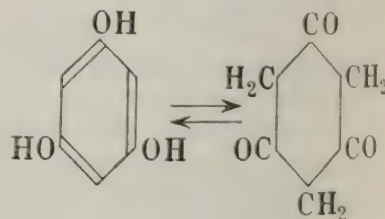
Из продуктов перегонки таннидов различного происхождения в чистом виде были выделены:



пирогаллол
(1,2,3-триоксибензол)

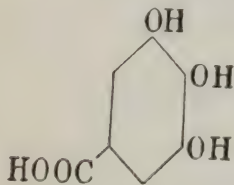


пирокатехин
(1,2-диоксибензол)

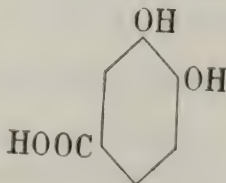


флороглюцин
(1,3,5-триоксибензол
в двух таутомер-
ных формах)

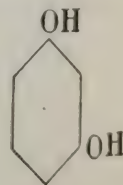
а также:



пирогалловая
кислота

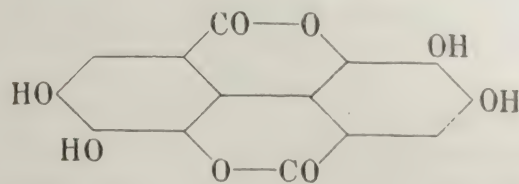


протокатеховая
кислота



резорцин

В продуктах распада, полученных при гидролитическом расщеплении таннидов, кроме галловой (пирогалловой) кислоты, содержится также эллаговая кислота



другие фенолкарбоновые кислоты, глюкоза и другие многоатомные спирты.

Исследования показали, что таннины различной природы дают различные продукты распада. Это послужило основанием для создания одной из классификаций таннидов, имеющей практическое значение, так как существовавшие до этого классификации, в составе которых лежали ботанические, физиологические или другие признаки, не имели какого-либо значения для кожевников.

Классификация таннидов, в основе которой лежит их систематизация по продуктам распада, получаемым при сухой перегонке или при сплавлении с щелочью, заключается в подразделении таннидов на следующие группы.

А. Группа пирогалловых дубильных веществ — в продуктах распада присутствует пирогаллол.

1. Класс таннина: таннины чернильных орешков, хебулиновая кислота, дубящие вещества сумаха.

2. Класс эллаговой кислоты: таннины валонеи, трилло, дивидиви, альгаробиллы, миробаланов и др.

3. Таннины древесины дуба и каштана.

Б. Группа пирокатехиновых дубильных веществ — в продуктах распада присутствует пирокатехин.

1. Собственно катехиновые дубильные вещества: катеху, гамбир и др.

2. Прочие дубящие вещества пирокатехиновой группы: таннины коры ивы, ели, лиственницы, сосны, березы, ольхи, гемлока, древесины квебрахо.

В. Группа смешанных дубильных веществ — в продуктах распада присутствуют пирогаллол и пирокатехин.

К числу дубящих веществ, входящих в эту группу, относятся таннины коры дуба, корневища тарана, бадана, кермека, чукры, коры мимозы и малето и корня канегры; в продуктах распада трех последних преимущественно содержится пирокатехин.

Г. Группа дубящих веществ неизвестного характера.

Пирогалловые и пирокатехиновые танниды, помимо установления их по принадлежности к той или другой группе методами анализа продуктов распада, могут быть также качественно охарактеризованы рядом химических реакций.

Цветная реакция с солями трехвалентного железа. При смешении нескольких миллилитров водной вытяжки из дубильного материала с 3—5 каплями 1%-ного раствора железозаммиачных квасцов, появление зеленоватого окрашивания или зелено-черного осадка свидетельствует о присутствии таннидов пирокатехиновой группы; синее, сине-фиолетовое или сине-черное окрашивание говорит о присутствии таннидов пирогалловой группы. Дубильные вещества смешанной группы также дают синюю окраску или пурпурно-черные осадки, так как зеленое окрашивание, как более слабое, маскируется синим окрашиванием. Распознавание таннидов при помощи одной этой реакции недостаточно надежно, так как фенолообразные нетанниды и многие другие недубящие вещества дают с солями железа сходные реакции.

Реакция с формальдегидом и соляной кислотой. При кипячении водной вытяжки из дубильного материала с раствором формальдегида и соляной кислотой, в случае присутствия таннидов пирокатехиновой группы, наблюдают образование осадка. Танниды пирогалловой группы не осаждаются или осаждаются частично. Исключением является сумах, дубящие которого почти полностью переходят в осадок. Танниды, не перешедшие в осадок, могут быть обнаружены в фильтрате при помощи железозаммиачных квасцов или при помощи раствора желатины. По наличию осадка нельзя сделать вывод о присутствии таннидов пирокатехиновой группы; наоборот, появление сине-фиолетового окрашивания в фильтрате служит достаточным признаком присутствия дубильных веществ пирогалловой группы. Примеси сульфитцеллюлозных дубящих к растительным таннидам препятствуют нормальному образованию осадка в формальдегидной реакции. Для исключения влияния сульфитцеллюлозных дубящих к раствору добавляют незначительное количество мочевины, после чего реакция протекает нормально.

Реакция с уксуснокислым свинцом в уксуснокислом растворе приводит к образованию осадка с пирогалловыми таннидами, которые полностью или частично осаждаются, в то время как танниды пирокатехиновой группы остаются в растворе. Фильтрат, так же как и в случае реакции с формальдегидом, подвергается испытанию раствором железозаммиачных квасцов. В случае присутствия сульфитцеллюлозных дубящих или сульфитированных экстрактов будет иметь место осаждение сернокислого и сернистокислого свинца.

Обе реакции — с формальдегидом и с уксуснокислым свинцом — применяются как проверочные одна на другую.

Реакция с бромной водой проводится в подкисленной водной вытяжке таннидов. Таннины пирокатехиновой группы тотчас дают осадки, в то время как таннины пирогалловой группы образуют растворимые бромистые производные, которые при длительном стоянии также переходят в осадки вследствие окисления, но эти осадки уже не следует принимать во внимание. Избыток брома почти всегда препятствует осаждению, так как в этом случае образуются растворимые производные. Сульфитирование или присутствие сульфитцеллюлозных дубящих препятствует осаждению. Добавка сульфитцеллюлозных дубящих к осадку переводит его в раствор.

Для дальнейшей дифференциации группы пирокатехиновых дубящих применяют реакцию с медным купоросом в избытке аммиака. Некоторые таннины пирокатехиновой группы, как, например, кора лиственницы, сосны, ели, гемлока и др., дают осадок, растворяющийся в избытке аммиака; другая подгруппа, состоящая из таннидов ивовой коры, древесины квебрахо, коры мангрове и др., дает осадок, не растворяющийся в избытке аммиака.

Аналогичное подразделение на подгруппы пирогалловых таннидов может быть произведено при помощи реакции с азотистой кислотой (азотистокислый натрий + соляная кислота). Таннин не реагирует с азотистой кислотой, в то время как таннины сумаха, древесины дуба, валонеи, диви-диви и др. дают красное окрашивание, переходящее в синее.

Группа смешанных дубящих веществ положительно реагирует как на реакции, характерные для таннидов пирокатехиновой группы, так и на реакции, характеризующие таннины пирогалловой группы.

С азотистой кислотой часть таннидов смешанной группы, как, например, таннины коры мимозы, дают темное окрашивание, другая часть (таннины коры дуба и каштана) дают окраску, изменяющуюся из красного в синий или зеленый цвет.

Для дальнейшего разделения таннидов внутри подгрупп, с целью установления природы исследованных растительных дубящих веществ, наличия сульфитирования и примесей низкокачественных таннидов, применяются определение и оценка качественных констант (этилацетатное число, алкогольное, формальдегидное, фурфуроловое и молибденовое числа).

Этилацетатное число выражает в процентах количество веществ, растворимых в уксусноэтиловом эфире, по отношению ко всем растворимым веществам исследуемого дубителя.

Алкогольное число выражает в процентах количество веществ, осаждаемых спиртом, по отношению ко всему сухому остатку исследуемого дубителя.

Формальдегидное число выражает в процентах количество веществ, осаждаемых формальдегидом, по отношению ко всем растворимым или таннидам.

Фурфуроловое число представляет собой отношение веществ, осажженных фурфуролом, к весу растворимых или сухому остатку.

Молибденовое число является отношением веса осадка, полученного осаждением раствора исследуемого дубителя смесью растворов молибденовокислого натрия и хлористого аммония, к весу всех растворимых.

Нижеследующая таблица дает представление о качественных показателях некоторых дубителей.

Таблица 43

Вид дубильного материала	Группа таннидов	Этилацетатное число	Алкогольное число	Формальдегидное число (в % к растворимым)	Фурфуроловое число (в % к растворимым)	Молибденовое число
Древесина дуба . . .	Пирогалловые	0—12	20—30	12—30	17—21	112—206
„ каштана . . .	То же	0—16	10—20	7—11	12—14	148—225
Кора дуба	Смешанные	0—1	15—19	42—80	40—53	66—135
„ ивы	Пирокатехиновые	28	—	75,2	108	—
Квебрахо	То же	70—80	0—5	95—102	98—112	2—37,3
Сумах	Пирогалловые	40—60	5—20	11—17	12—24	128—154
Валония	То же	5—15	20—40	3—5	13—27	125—225
Кора ели	Пирокатехиновые	30—40	ок. 40	40—65	37—49	23,6—43
Сульфитцеллюлозный экстракт	—	0—5	30—70	0	—*	—

При помощи фурфуролового числа имеется возможность установить добавки сульфитцеллюлозного экстракта к растительному, так как в этом случае фурфуроловое число исходного дубителя резко снижается.

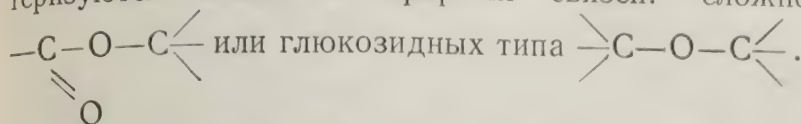
Зная характерные химические реакции и константы, можно более или менее точно отнести исследуемый дубитель к той или другой группе приведенной классификации и, следовательно, заранее определить некоторые свойства его и поведение при практическом использовании.

*) Сульфитцеллюлозный экстракт дает отрицательные значения от 11 до 16, так как осадок с фурфуролом не образуется, а имеет место окисление раствора при кипячении за счет кислорода воздуха.

Классификация таннидов по продуктам распада, полученным при сухой перегонке, до сих пор не утратила своего значения, однако она недостаточно отражает химическую разнородность строения растительных дубящих веществ.

Наиболее обоснованной в настоящее время является классификация таннидов на группы по признаку химических связей и химического состава. Согласно данной классификации, все танниды подразделяются на две группы: 1) гидролизующиеся дубящие вещества и 2) конденсированные.

Гидролизующиеся дубящие вещества характеризуются наличием эфирных связей: сложноэфирных типа



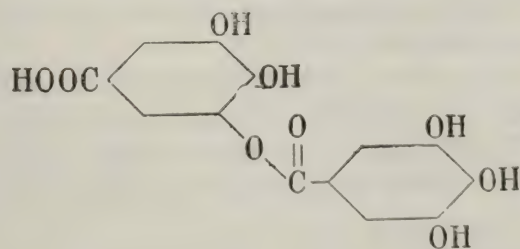
При кипячении в воде, слабых растворах кислот или в воде с добавкой фермента танназы дубящие вещества этой группы гидролизуются по месту указанных типов связей, образуя простейшие вещества, из которых построено дубящее вещество.

Гидролизующиеся дубящие вещества подразделяются на три подгруппы: а) депсиды, б) таннины и в) эллаговые.

Депсиды представляют собой эфиры фенолкарбоновых кислот с фенолкарбоновыми или иными кислотами. Депсид, состоящий из двух молекул фенолкарбоновой кислоты, носит название дидепсид, из трех—тридепсид и т. д.

Депсиды близки к дубящим веществам, но не все осаждают желатину. Чаще всего они входят в состав молекулы некоторых гидролизующихся дубящих веществ.

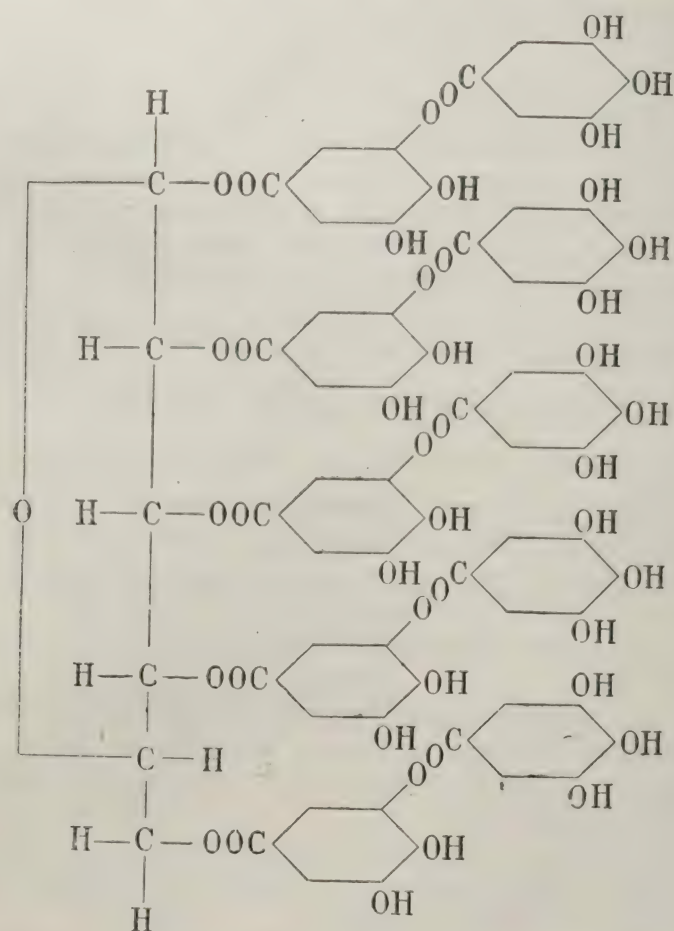
Например, дигалловая кислота



в природе в свободном состоянии не встречается, но находится в виде сложного эфира в качестве составной части в молекуле китайского и турецкого таннина [2].

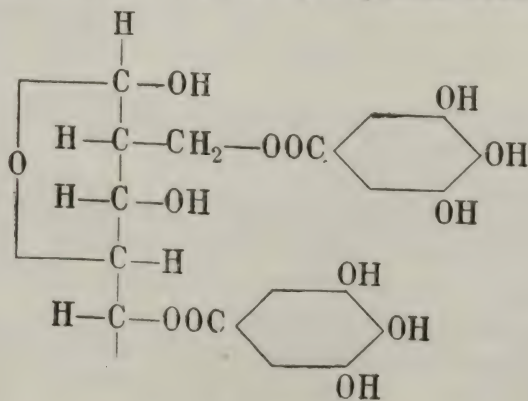
Таннины представляют собой этерифицированные (преимущественно галловой кислотой) многоатомные спирты, сахара и глюкозы. Например, китайский таннин имеет строение, отвечающее формуле пента-м-дигаллоил-β-глюкозы.

Турецкий таннин является пентагаллоил-β-глюкозой. Соотношение остатков галловой кислоты и глюкозы в турецком таннине



6—5 : 1, что говорит о возможности присоединения депсидов дигалловой кислоты, так как, кроме того, предполагается, что часть гидроксильных глюкозы свободна.

К этой же подгруппе гидрозирующихся дубильных веществ принадлежит также глюкогалин — моногаллоил-β-глюкоза, выделенный из китайского ревеня; гамамелитаннин, или дигаллоил гамамелоза, — дубильное вещество из кустарника *Hamamelis Virginica*:



К подгруппе таннинов относится также дубящее вещество сложного строения, выделенное из миробаланов, под названием хебулиновая кислота, которая состоит из галловой кислоты, глюкозы и двуосновной кислоты, одна из карбоксильных групп которой свободна, т.е. является носителем кислотных свойств. Дубящее вещество, содержащееся в листьях сумаха, состоит из 88% галловой кислоты и 8,5% глюкозы; формула его точно не установлена, но по составу оно также может быть отнесено к подгруппе таннинов. Некоторые исследователи предполагают в дубящем веществе сумаха, а также в турецком таннине содержание небольших количеств эллаговой кислоты.

К подгруппе эллаговых относятся гидролизующиеся дубящие вещества, в состав молекулы которых входит эллаговая кислота, связанная глюкозной или сложноэфирной связью.

Таннины этой подгруппы обладают различной интенсивностью по отношению к реакции гидролитического расщепления. Так, например, дубящее вещество валонеи даже на холоду, в воде легко отщепляет нерастворимую эллаговую кислоту.

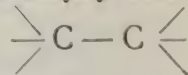
При гидролизе дубящие вещества подгруппы эллаговых выделяют также галловую кислоту.

Кроме таннидов валонеи, к подгруппе эллаговых относятся таннины гранатового дерева и древесины дуба. Молекула дубящих гранатового дерева состоит из остатка эллаговой кислоты, связанного с глюкозой. Возможная глюкозидная связь должна подвергаться легкому гидролизу: в действительности этот таннид гидролизует даже при действии кислот медленно.

Таннид дубовой древесины состоит из эллаговой кислоты в соединении с веществом невыясненного строения, имеющим кислые свойства, названным «дубовой кислотой». По весу дубовая кислота составляет примерно 50% молекулы таннидов. Дубовая кислота не гидролизует, что дает основание отнести эту часть молекулы таннидов дуба к конденсированным.

Примерно аналогично таннидам дуба построена молекула дубящих каштанового дерева, что дает основание некоторым исследователям выделять таннины каштана и дуба в особую группу.

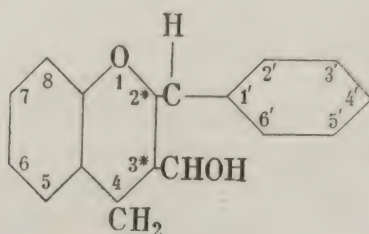
Группа конденсированных дубящих веществ характеризуется тем, что отдельные ядра, входящие в молекулу таннидов, связаны друг с другом ковалентными связями



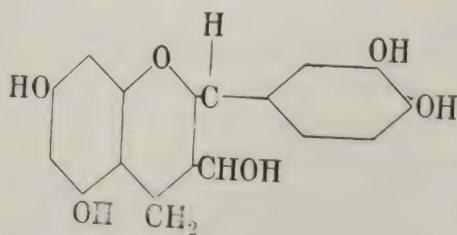
Водой, разбавленными кислотами и ферментами молекулы конденсированных дубящих веществ не разрушаются, и этим путем нельзя выделить более простые вещества, из которых они построены. Под действием сильных кислот или при окислении происходит конденсация таннидов, приводящая к увеличению и уплотнению молекулы таннидов этой группы. Образующиеся в результате нерастворимые красные вещества называются ф л о б а ф е н а м и.

При сплавлении со щелочами углеродный скелет конденсированных дубящих веществ разрушается, при этом иногда освобождается флороглюциновый остаток. В соответствии с этим конденсированные дубящие вещества разделяют на две группы: 1) катехиновые, дающие при сплавлении со щелочами в продуктах распада флороглюцин, и 2) конденсированные таниды неизвестного строения — в продуктах распада, полученных при сплавлении, отсутствует флороглюцин.

К катехиновым дубящим веществам относится ряд веществ, являющихся производными 3-оксифлавона. Последний и его производные содержат два асимметрических атома углерода 2* и 3*.



Наиболее изученным является катехин катеху 3, 5, 7, 3', 4'-пентаоксифлавонон и его стереоизомеры: четыре оптически активных — *d*- и *l*-катехины и *d*- и *l*-эпикатехины и два неактивных (рацемата) — *dl*-катехин и *dl*-эпикатехин. Путем нагревания все стереоизомеры могут быть превращены один в другой:



Катехин катеху

Дубящее вещество гамбира состоит преимущественно из чистого *d*-катехина, который при переработке (выщелачивание, сгущение) остается почти без изменения.

В экстракте из акации катеху дубящее вещество состоит из смеси четырех стереоизомеров: *l* и *dl*-катехинов и *l* и *dl*-эпикатехинов. В исходной древесине акации катеху таниды состоят из *l*-эпикатехина, остальные две формы образуются из него в процессе переработки дубильного материала в экстракт.

Сами катехины, хотя и дают слабо выраженные реакции, характерные для таннидов, но, по существу, таннидами не являются. Танниды катеху состоят из конденсированных молекул катехина.

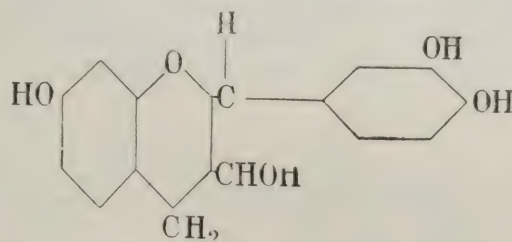
В эвкалиптах найдены кристаллизующиеся катехины, похожие на гамбир-катеху, дающие при сплавлении с едким кали флороглюцин и протокатеховую кислоту.

Общей для всех катехинов является способность при нагревании в сухом виде и в водных растворах выше 100° , при нагревании с кислотами и при действии ферментов переходить сначала в аморфные, легко растворимые в воде дубильные вещества, а затем в окрашенные в красный цвет, нерастворимые в воде флобафены. Механизм процесса превращения таннидов в флобафены до сих пор не выяснен. Предполагается, что образование флобафенов следует отнести за счет пиронового кольца, так как доказано, что фенольные гидроксилы участия в процессе флобафенизации не принимают.

При защите их метильными группами флобафенизация протекает также легко.

Моноацетильное соединение катехина (по месту алифатического гидроксила) менее чувствительно к флобафенизации.

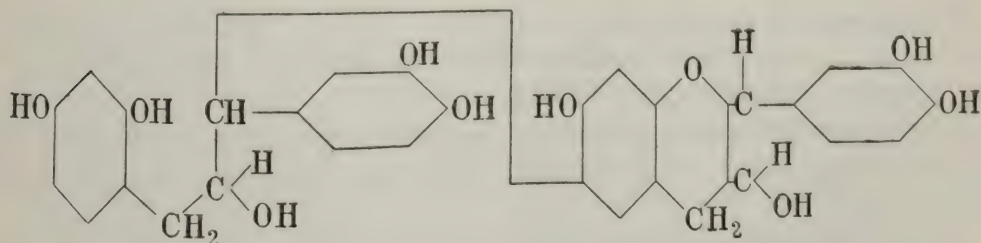
Один из катехинов является физетинидол:



Физетинидол

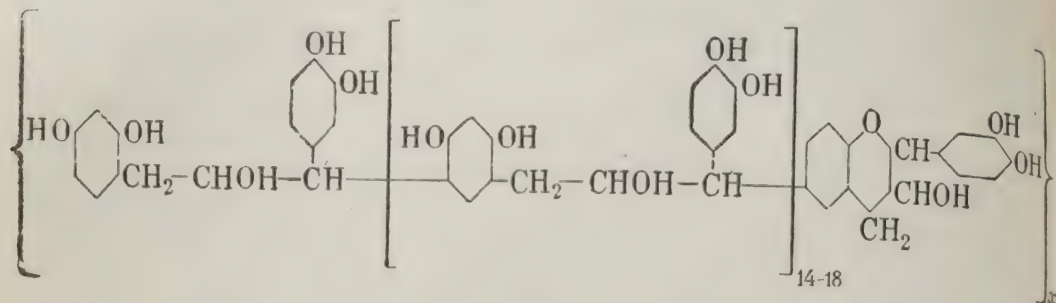
представляющий собой составную часть таннидов древесины квебрахо.

При нагревании синтетически полученного физетинидола с разбавленной кислотой происходит конденсация без отщепления воды:



К последней молекуле может присоединиться следующая и т. д. После достижения определенной степени конденсации полученный продукт по своим свойствам оказался аналогичным растительным таннидам квебрахо.

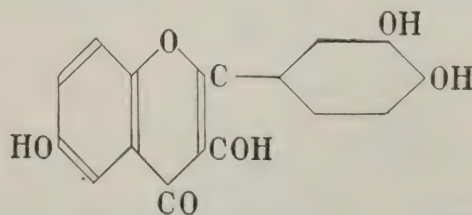
Таким образом, строение частички таннида квебрахо может быть представлено следующим образом [3]:



где x — степень агрегации, может достигать до 20.

Предположительно можно думать, что очень многие таннины построены по вышеприведенной схеме конденсации физетинидола. Отличительной особенностью может являться замена пирокаатеинового остатка пирогалловым и т. п.

Данная схема строения таннида квебрахо поясняет, почему исследователи при сплавлении таннидов квебрахо с гидратом окиси калия получили в продуктах распада резорцин, пирокатехин и протокатеховую кислоту, а также флавоон физетин.



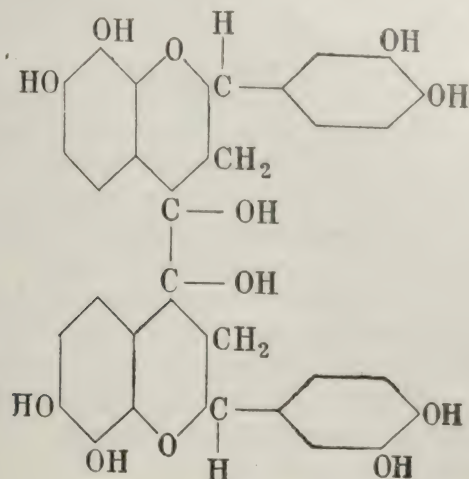
Физетин

Некоторые исследователи находили также галловую и эллаговую кислоты, вот почему нельзя считать окончательно установленным строение таннидов квебрахо.

К группе конденсированных дубящих веществ относятся тан-
ниды ивы, ели, гемлока, гамбира, мангрове, мимозы, рододендрона
и др.

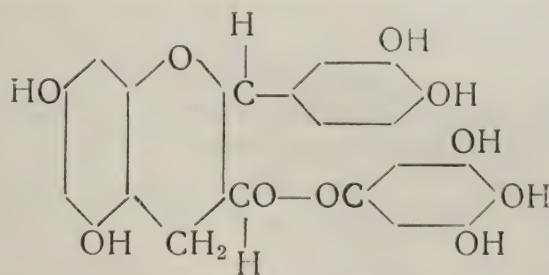
Г. Г. Поварнин в 1913 г. исследовал таннины ивового гибрида. При разложении в продуктах распада были получены пирогаллол, протокатеховая кислота, флобафены и сахар. Другими исследователями в ивовой коре другого происхождения были обнаружены пирокатехин, флороглюцин, а также протокатеховая кислота.

Для таннидов коры гемлока в 1936 г. была предложена следующая формула:



Тетрагидроксофлавопинакон

Для таннида, выделенного из зеленого чая, на основе продуктов распада предположительно предложена формула галлоильного эфира катехина следующего строения [2]:



Если эта формула будет окончательно подтверждена, то дубящее вещество чая не уложится ни в одну из групп, предложенных для классификации, основанной на природе химических связей, так как здесь имеются, с одной стороны, гидролизующаяся эфирная связь, с другой — конденсированная часть молекулы.

Поскольку пока ничего окончательно не известно о строении дубовой кислоты, входящей в состав таннидов древесины дуба, возможно, что это дубящее вещество аналогично таннидам чая, т. е. содержит как гидролизующиеся, так и негидролизующиеся связи, что заставит отнести их в особую, «смешанную» группу.

Классификация дубящих веществ, основанная на природе химической связи и строении молекул таннидов, в основном совпадает с классификацией, основанной на разделении таннидов на группы по характерным продуктам распада.

Так, например, большая часть гидролизующихся таннидов входит в пирогалловую группу, в то время как почти все конденсированные дубящие относятся к пирокатехиновой группе.

2. НЕТАННИДЫ

При извлечении таннидов из растений водой одновременно с ними в раствор переходят вещества, неспособные необратимо связываться с белком, т. е. не могущие выдубить кожу. Эти вещества, повсеместно сопутствующие таннидам, называются в отличие от первых *нетаннидами* (сокращенно НТ).

О природе нетаннидов исчерпывающих сведений нет. Однако отдельные из них хорошо известны. Так, например, в состав нетаннидов входят сахара, растительные белки, вещества фенольного характера, вещества типа лигнина, минеральные соли, красящие вещества, коллоидные вещества: гумми- и камедообразные (древесные выделения, служащие для приготовления клеев, аппретур и чернил).

Из сахаров чаще всего встречается глюкоза, иногда дисахариды — тростниковый сахар, при гидролизе которого образуются гексозы. Часто встречаются пентозы, а также доказано присутствие пентозанов (полисахариды). При кипячении в кислой среде пентозы и пентозаны превращаются в фурфурол.

Содержание отдельных составляющих нетанниды веществ в растениях неоднородно. Больше всего соединений, дающих фурфурол, в вытяжках из древесины дуба и каштана. Выход фурфурола в случае экстрагирования при 110° составляет 5—12% от веса сухого экстракта; при 90° — менее 2%.

Из других полиоз, не обладающих свойствами сахаров, и продуктов их распада в нетаннидах встречаются полисахариды пектинового типа.

В водных вытяжках из растений содержится заметное количество растительных белков и других азотсодержащих веществ (пурин, аминокислоты, холин, а в некоторых случаях также алкалоиды). Основное количество азота приходится на долю белков.

Среди нетаннидов фенольного характера встречаются катехины, флавоны и др., способные под влиянием различных процессов (конденсация, окисление) переходить в танниды. Очень часто поэтому эта часть нетаннидов обладает слабо выраженными дубящими свойствами.

В числе нетаннидов фенольного характера присутствуют пирогаллол и пирокатехин. Общее количество веществ этого типа от 3% (каштановый экстракт) до 6—7% (дубовый, квебраховый экстракты) от веса сухого остатка экстракта.

Количество кислот типа галловой в каштановом экстракте до 10%, в дубовом — до 3%, в гемлоковом — 2% и т. д. Отчасти этим

обстоятель
каштаново
В нет
бенно, ес
жено гни
В со

типа уксу
зуются в
тракта.

Из м
и, реже,
дой, при

Отд
ствии с
растител

При
до рево
количес

ваний
в кисло

путем с
рые пр
путем

вательн
римым
в каче

Та
неорга
нажор

вающ
кальц
В

и кам
весьм

«сок
осад
док

с ча
дуби

вкл
в з
нал
тво

обстоятельством объясняется более низкое значение рН растворов каштанового экстракта.

В нетаннидах иногда присутствуют производные лигнина, особенно, если растение, подвергнутое экстрагированию, было поражено гнилью.

В состав нетаннидов постоянно входят органические кислоты типа уксусной, молочной, щавелевой и др. Эти же кислоты образуются в результате брожения водной вытяжки или раствора экстракта.

Из минеральных солей чаще встречаются соли кальция, магния и, реже, алюминия. Попадают они в раствор, видимо, вместе с водой, применяющейся для экстрагирования.

Отдельные составные части, входящие в нетанниды, в соответствии с их свойствами оказывают различное влияние на процесс растительного дубления и выдубленную кожу.

При медленных методах дубления, применявшихся в России до революции, дубильные материалы, содержащие значительное количество сахаров, использовались в целях получения при сбраживании кислот, необходимых для проведения процесса дубления в кислой среде. Однако превращение сахаристых веществ в кислоты путем сбраживания неблагоприятно отражается на таннидах, которые при этом разрушаются. Более рационально подкисление соков путем введения необходимого количества кислоты извне, и, следовательно, сахаристые вещества, являющиеся вместе с водорастворимыми белками питательной средой для бактерий, нежелательны в качестве составной части нетаннидов.

Также нежелательной составной частью нетаннидов являются неорганические соли, приводящие, с одной стороны, к понижению напора голья при кислых методах дубления и, с другой — вызывающие потерю части таннидов в виде нерастворимых таннатов кальция и др.

Вещества фенольного характера, красящие вещества, гумми- и камедообразные вещества в некоторых случаях могут оказывать весьма благоприятное воздействие на процесс дубления.

3. НЕРАСТВОРИМЫЕ

Во всяком водном растворе дубильного экстракта, во всяком «соке» почти всегда имеется большее или меньшее количество осадка, т. е. нерастворимых (сокращенно НР). Называть этот осадок нерастворимыми веществами не совсем правильно. Наряду с частицами древесины, крошками коры или другими остатками дубильных материалов, песком и тому подобными посторонними включениями, всегда имеются среди осадка фракции, которые в зависимости от условий (концентрация раствора, температура, наличие электролитов) могут находиться либо в осадке, либо в растворе.

Проф. В. Кубелка [5] (Чехословакия) под нерастворимыми понимает частицы диаметром более 1 мк. Средняя величина основной массы нерастворимых значительно больше (10—30 мк). Частицы, имеющие такие размеры, оседают в течение 24 час.; для осаждения частиц диаметром от 1 до 5 мк требуется 10—12 суток (за это время сока могут подвергнуться серьезным изменениям под влиянием брожения и окислительных процессов). Центрифугированием можно осадить нерастворимые за 10—15 мин.

Под некоторой частью нерастворимых следует подразумевать нерастворимые при данной температуре и концентрации низкодисперсные танниды и нетанниды (пектиновые вещества, камеди).

Выделяющиеся осадки в растворах гидролизующихся таннидов в значительной части состоят из осколков молекулы таннидов — эллаговой и галловой кислот. Нерастворимые этого типа находим в растворах экстрактов валонеи, сумаха и таннина.

О химической природе осадка в растворах конденсированных таннидов в настоящее время можно говорить с достаточной определенностью. Как выше уже было установлено, нерастворимые этой группы таннидов состоят из продуктов конденсации и окисления таннидов. Примером могут служить дубящие квебрахо и нерастворимые этого экстракта — флобафены, которые имеют идентичное строение и отличаются друг от друга различной степенью конденсации. Проведение резкой границы в данном случае было бы чисто условно. Значительную часть флобафенов удастся использовать для дубления.

Очень мало известно о природе нерастворимых в дубовом и каштановом экстрактах. Имеется только предположение, что нерастворимые в этих экстрактах имеют ту же природу, что и дубящие вещества.

Я. Я. Макаров-Землянский и М. А. Соколова [6, ¹⁴⁰] установили, что при промывке нерастворимых дубового экстракта водой только 12% из них не переходят в раствор. О. Н. Алеген [6, ¹⁴¹], пытаясь освободить осадок от возможной примеси таннидов, промывала его холодной водой и при этом потеряла 80% исходного количества осадка. Оставшиеся 20%, как было уже установлено, поддавались дальнейшему растворению. Анализ промывных вод показал наличие в них 80% дубящих веществ от веса исходного осадка.

При энергичном нагревании дубового экстракта количество нерастворимых в нем сильно увеличивается за счет таннидов. Это лишний раз подтверждает, что основное количество нерастворимых в дубовом экстракте нельзя рассматривать как постороннюю примесь. И лишь только 10—12% от веса осадка труднорастворимых веществ можно отнести к примесям, состоящим из углеводов, муцинов, пектиновых веществ и т. п.

Отсюда следует, что осадки в дубильных экстрактах — величина переменная, зависящая от температуры, концентрации таннидов в растворе, присутствия электролитов, возраста экстракта и

условий его
ристики рас

4. КОЛИЧ

Основн
раствора и
риала, явл
определить
ного и не
хой остато
но ВР).

По р
влажность
растворим

Для
ряд метод
ных анали
циально п

В СС
метод оп
регламен
порошка
исследует
фильтрат
минус н

В н
метод ф
литическ
фильтро

Мет
на 5—2

В н
боте, за
ратимо
порошо
раствор
условия
ратимо
ных м
так ка
обрати
вым по
дов ра

условий его получения, а также от коллоиднохимической характеристики растворов дубящих веществ.

4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ДУБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЭКСТРАКТОВ

Основной составной частью экстракта, приготовленного из него раствора или сока, а также водной вытяжки из дубильного материала, является дубящее вещество — таннины. Однако прежде чем определить таннины, высушиванием аликвотной части фильтрованного и нефильтрованного аналитического раствора определяют сухой остаток (сокращенно СО) и все растворимые (сокращенно ВР).

По разности — навеска минус сухой остаток — получается влажность исследуемого образца (сокращенно В), а при вычитании растворимых из сухого остатка — нерастворимые (НР).

Для количественной оценки содержания таннидов разработан ряд методов, основанных на поглощении таннидов из приготовленных аналитических растворов при помощи гольевого порошка (специально приготовленного порошка из высушенного голья).

В СССР принят в качестве Всесоюзного единого метода (ВЕМ) метод определения таннидов при помощи взбалтывания в строго регламентированных условиях определенного количества гольевого порошка с соответствующим количеством аналитического раствора исследуемого на таннины образца. В обездубленном таким образом фильтрате определяют нетаннины, по разности — все растворимые минус нетаннины — судят о содержании таннидов.

В некоторых странах для определения таннидов применяют метод фильтрования, отличающийся от предыдущего тем, что аналитический раствор вместо взбалтывания обездубливается путем фильтрования через слой гольевого порошка.

Метод фильтрования показывает содержание таннидов большее на 5—20%, чем метод взбалтывания.

В некоторых случаях, в особенности в исследовательской работе, заслуживает внимания применение метода определения необратимо связанных таннидов, заключающегося в том, что гольевой порошок, поглотивший таннины при взбалтывании с аналитическим раствором, подвергают длительной промывке водой в определенных условиях, после чего по привесу устанавливают количество необратимо связавшихся таннидов. Этот метод для некоторых дубильных материалов показывает весьма низкое содержание таннидов, так как характер определения зависит от способности таннидов необратимо фиксироваться в первый момент взаимодействия с гольевым порошком. Для характеристики необратимой фиксации таннидов различной природы из результатов анализа определяется

числовой показатель вяжущей способности (ВС) в процентах, равный:

$$BC = \frac{T_{H.C} \cdot 100}{T_{BEM}},$$

где $T_{H.C}$ — необратимо связанные таннины;
 T_{BEM} — таннины, определенные по методу ВЕМ.

Другой характеристикой исследуемого дубильного раствора или сока является доброкачественность (Д), которая определяется как процентное отношение найденных по ВЕМ таннидов ко всем растворимым, т. е.

$$Д = \frac{T_{BEM}}{BP} \cdot 100 \quad \text{или} \quad \frac{T_{BEM}}{T_{BEM} + HT_{BEM}} \cdot 100.$$

Показатель вяжущей способности и доброкачественность наряду с процентным содержанием отдельных составных частей, а также рН аналитического раствора, позволяют до некоторой степени судить о качестве исследуемого экстракта. Необходимо при этом заметить, что определение вяжущей способности требует значительного времени, и следовательно, этот метод в условиях производства непригоден. Кроме того, показатель вяжущей способности, получаемый для растворов дубящих веществ, может в значительной степени колебаться в зависимости от состояния этих растворов. Если, например, к раствору экстракта прибавить некоторое количество сульфита, то часть его будет адсорбироваться гольевым порошком, что приведет к увеличению таннидов, определяемых по ВЕМ. При определении же необратимо связанных таннидов сульфит будет вымыт из гольевого порошка, и в результате мы получим уменьшение показателя вяжущей способности, в то время как на самом деле вяжущая способность таннидов при добавках сульфита увеличивается.

С. Б. Иванов [4] считает также, что вяжущая способность обратно пропорциональна количеству находящихся в растворе нетаннидов, что объясняется понижением разности потенциалов, вызываемым нетаннидами, приводящим к уменьшению активности взаимодействия таннидов и голья.

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАННИДОВ И ИХ РАСТВОРОВ

При неодинаковом химическом строении таннины обладают одним общим признаком давать коллоидные растворы, что в значительной степени объясняет их свойства. Поэтому для правильного применения и использования дубильных материалов, производства

из них экстракта и использования его чрезвычайно важно иметь представление о таннидах именно с этой стороны.

Дубильные экстракты растворяются при комнатной и при повышенной температуре неограниченно. При повышенной температуре экстракты растворяются лучше. При растворении наблюдается образование осадков, однако это не свидетельствует о достижении предела насыщения; внесенные новые порции сухого экстракта продолжают растворяться. Неограниченная растворимость характерна только для таннидов, имеющих аморфное строение. Выделенный кристаллический гамамелитанин обладает плохой растворимостью в воде (1%).

Почти нерастворимая в воде дигаллоилглюкоза после отнятия кристаллизационной воды легко растворяется даже на холоду, а затем медленно выкристаллизовывается.

Хорошо известно, что смесь, состоящая из множества близких по своему составу химических соединений, обычно имеет аморфный характер и обладает склонностью давать пересыщенные растворы. Поэтому неограниченную растворимость таннидов можно связать с их химической неоднородностью.

Химическая неоднородность таннидов доказывалась многократно на примере наиболее изученных китайского и турецкого таннинов, а также на дубящем веществе сумаха.

При помощи осаждения солями тяжелых металлов получают фракции таннидов с различным удельным вращением плоскости поляризации. Проверка химического строения отдельных фракций подтвердила различия: фракции с большей плоскостью вращения состояли из нацело галлоилированной глюкозы — на одну глюкозу приходилось девять остатков галловой кислоты. Фракции с меньшим вращением плоскости поляризации содержали большее количество галловой кислоты, связанной по типу депсидов. Эти фракции имели несколько больший молекулярный вес.

Искусственно приготовленные химически однородные препараты эфира галловой кислоты и виноградного сахара, а также моно-, ди- и тригаллоиллевоглюкозаны хорошо кристаллизуются и имеют плохую растворимость в воде.

Таким образом, неограниченная растворимость таннидов косвенным путем свидетельствует о том, что молекулы таннидов имеют близкий друг к другу, но неоднородный химический состав и отличаются по величине (молекулярный вес и т. п.).

Различная степень дисперсности таннидов в растворах, зависящая от температуры, концентрации, присутствия электролитов и некоторых других факторов, подтверждена многими косвенными путями.

Для характеристики степени дисперсности дубящих веществ в каком-либо растворе дубильного экстракта необходимо знать молекулярный вес частичек и их размеры. Однако установление моле-

кулярного веса усложняется присутствием в растворах значительного количества нетаннидов.

Из известных методов определения молекулярного веса различных веществ наиболее применимыми в данном случае оказались методы криоскопии и эбулиоскопии.

С их помощью удалось получить для китайского таннина величины, близкие к теоретическим, — 1700, для турецкого таннина — соответственно ~ 1000, квебрахо — 1950. Несмотря на условность полученных результатов, эти методы указывают, что частица-молекула таннида очень велика.

При определении молекулярного веса методом осмотического давления было установлено, несмотря на ряд условностей, допущенных в проведении опытов, что с увеличением концентрации растет средний частичный вес таннидов. Этим методом установлен молекулярный вес таннидов в зависимости от концентрации в пределах от 3000 до 30 000.

Некоторые данные, полученные рентгеноскопическим методом и методом ультрацентрифугирования, подтверждают характер найденных величин.

Молекулярные веса, приведенные выше, дают представление о величине средней частицы дубящего вещества, но так как танниды полидисперсны, то интересно иметь представление и о минимальных, наиболее высокодисперсных частичках. С этой целью было проведено определение молекулярного веса в диализате в различных часы диализа.

В результате были найдены для таннина молекулярные веса: в первые четверть часа — 270, соответствующий молекулярному весу нетаннидов или осколков молекул таннина, по истечении 3 час. — 1680, в следующие часы получены устойчивые величины веса — 1790. Этот опыт показал, что через пористую мембрану танниды проникают в молекулярно раздробленном состоянии. Отсюда можно сделать вывод, что в растворах таннина постоянно присутствуют не только ассоциированные частицы, но и отдельные молекулы. Возможно, что между ними существует определенное равновесие или отдельные молекулы образуются из агрегатов при соприкосновении последних с мембраной.

Опытные данные, полученные на таннине, вполне могут быть перенесены и на другие дубящие вещества, так как картина течения диализа у таннина того же порядка, что и у других дубильных веществ.

Размеры частиц, определенные из молекулярного веса при ряде допущений (частица шарообразна, плотность первичной частицы 1,6 и т. п.), следующие: радиус частицы с молекулярным весом 1500 равен 0,7 м.к., для вторичной частицы с молекулярным весом 10 000 и двумя частицами воды на каждую весовую часть дубящего вещества, т. е. суммарным молекулярным весом, равным 30 000 и средней плотностью 1,2, радиус равен 2,14 м.к.

Коллоид
т. е. отсюда
сом как 0,7,
Частиц
однако ис
микроскопе
Это говори
веществ им
вышающим
Таким

веществ и
размерам
мыкающих
существов
ных части
в осадок.

Изуче
проникаю
ристый н
быстрее,
ристую м
оставшие
только р
В процес
браны, з
дов (агр
Внутри
нетаннид
ниды, я
от укруп

Изм
что тан
С увели
возраст
При м
творах

На
того, ч
рителя

В
наруж
траци
товых
кость

С
чем у

Коллоидные частицы вообще имеют радиус от 1 до 500 мкм, т. е. отсюда можно сделать вывод, что дубящие вещества с радиусом как 0,7, так и 2,14 мкм относятся к очень высокодисперсным.

Частицы радиусом 0,7—2,14 мкм в ультрамикроскопе не видны, однако исследование растворов дубильных экстрактов в ультрамикроскопе указывает на наличие видимых частиц — субмикронных. Это говорит, по всей вероятности, о том, что в растворах дубящих веществ имеются частички с молекулярным весом, значительно превышающим 30 000.

Таким образом, приходим к выводу, что в растворах дубильных веществ имеются частички различной степени дисперсности, по размерам своим расположенные во всем интервале от частиц, прилегающих к истинно растворенным, у которых нельзя допустить существования физической поверхности раздела, вплоть до вторичных частиц, теряющих кинетическую устойчивость и выпадающих в осадок.

Изучение процесса диффузии таннидов показало, что танниды проникают через пористую мембрану в 200 раз медленнее, чем хлористый натрий. Большинство нетаннидов диффундирует также быстрее, чем танниды. Танниды, продиффундировавшие сквозь пористую мембрану (пергамент) во внешний раствор, и танниды, оставшиеся во внутреннем растворе, отличаются друг от друга не только размером частиц, но также и в химическом отношении. В процессе диализа наблюдается «каталитическое» действие мембраны, заключающееся в том, что часть крупных частичек таннидов (агрегатов) превращается в более мелкие и даже в нетанниды. Внутри диализатора раствор постепенно мутнеет по мере удаления нетаннидов. Очевидно, присутствовавшие ранее в растворе нетанниды, являясь стабилизаторами частичек таннидов, удерживали их от укрупнения.

Изменение вязкости растворов дубящих веществ показывает, что танниды относятся к группе типичных лиофильных коллоидов. С увеличением концентрации дубящих веществ в растворе вязкость возрастает значительно быстрее, чем это следовало бы ожидать. При малых давлениях истечения и высоких концентрациях в растворах дубильных веществ наблюдается структурная вязкость.

Наличие структурной вязкости — один из главных признаков того, что частицы коллоида связывают некоторое количество растворителя, т. е. танниды гидратированы.

В водных растворах таннина концентрацией выше 5%-ной обнаруживается структурная вязкость. В растворе с 2%-ной концентрацией таннина структурная вязкость обнаружена не была. В спиртовых растворах абсолютное значение вязкости и структурная вязкость выражены сильнее.

Структурная вязкость таннидов выражена в меньшей степени, чем у таких типичных лиофильных коллоидов, как каучук, жела-

тина, крахмал и др. Это находит свое объяснение отчасти в том, что количество растворителя, связанного сухим остатком дубильных экстрактов, значительно меньше, чем у типичных лиофильных коллоидов.

Ниже приводим количество растворителя (в г), связанного 1 г сухого вещества:

Желатина	100 г воды
Каучук	20 г растворителя
Геранин и бензопурпурин	20—50 г растворителя
Таннины	1—3 г воды

Технические экстракты содержат иногда до 50% нетаннидов от веса сухого остатка, однако для них наблюдаются в отношении вязкости те же закономерности, что и для чистых препаратов таннина.

А. Н. Михайлов [6] с сотрудниками исследовал влияние концентрации и температуры на вязкость ивового и елового экстрактов; при этом было установлено, что с увеличением концентрации увеличивается вязкость, а с повышением температуры гидратация несколько уменьшается и вязкость падает.

Изучение влияния размера частиц в водной вытяжке из дубовой древесины на вязкость показало, что растворы с более крупными частичками обладают большей вязкостью. Из этих же наблюдений оказалось, что крупнодисперсные таннины более обводнены, хотя относительная внешняя поверхность их меньше. Это обстоятельство заставляет предполагать, что в крупных агрегатах вода захвачена в промежутках внутри агрегата.

Различие в степени и характере связывания растворителя, в данном случае воды, крупными и мелкими частичками свидетельствует о том, что вода связывается преимущественно таннидами, так как нетаннины почти всегда имеют более мелкие частицы.

Часть воды связана с таннидами более прочно, т. е. химическими связями. Эта гидратационная вода в наибольшем количестве содержится у частичек таннидов, менее склонных к агрегации, т. е. образованию вторичных частичек и выпадению в осадок. Крупные частички таннидов, захватившие во внутренних промежутках максимальное количество воды, в то же время содержат наименьшее количество химически связанных молекул воды и поэтому в большей степени приближаются к гидрофобным коллоидам.

Прогрев экстрактов, содержащих вторичные частички, при температуре выше 120° приводит к обезвоживанию их с выделением захваченной воды и соответствующему уплотнению, о чем можно судить по уменьшающейся вязкости. Поэтому при производстве экстрактов и при использовании их необходимо максимально исключить или ограничивать процессы, приводящие к дегидратации.

Электрохимические свойства дубильных веществ характеризуются следующим. В электрическом поле таннины перемещаются к положительно заряженному аноду, т. е. сами они, следовательно,

заряжены с
ионная атм
Ионы, непо
с ней. Меж
ние потенц
легающей
средой наз

В о
щих ве
основн
двигают
стицы т
ров оч
частиц
чина э
ракт
С.
влияни
ратам
тропро
таты, м
у исхо
стрем
ближа
видн
т. е. с
также

заряжены отрицательно. При движении частицы дубящего вещества ионная атмосфера, обволакивающая ее, делится на две части. Ионы, непосредственно прилегающие к частице, двигаются вместе с ней. Между этими ионами и дисперсионной средой имеется падение потенциалов. Эта разность потенциалов между частицей с прилегающей к ней ионной оболочкой и неподвижной дисперсионной средой называется электрокинетическим потенциалом.

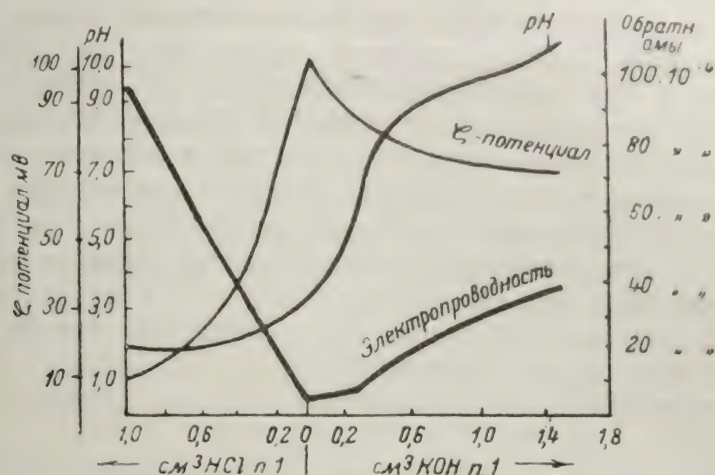


Рис. 87. Кривые кондуктометрического и потенциометрического титрования и изменения величин ζ -потенциала при подкислении и подщелачивании в растворах елового экстракта, очищенного диализом и электродиализом

В опытах по катафоретическому исследованию растворов дубящих веществ наблюдается, что переносимый слой окрашен слабее основного раствора. Это говорит о том, что не все частицы перемещаются с отмеченной скоростью, а следовательно, отдельные частицы танинов неодинаково заряжены. При исследовании растворов очищенных препаратов танинов установлено, что заряд несут частицы танинов, в то время как в неочищенных вытяжках величина электрокинетического потенциала зависит от количества и характера примесей.

С. И. Соколов и Г. Е. Колякова [7] подробно исследовали влияние добавок кислоты и щелочей к очищенным диализом препаратам дубового экстракта на электрокинетический потенциал, электропроводность и pH раствора. При этом были получены результаты, изображенные на рис. 87. Наивысший ζ -потенциал наблюдался у исходных растворов. При добавлении HCl ζ -потенциал быстро стремится к нулю, при добавлении едкого натра, понижаясь, приближается к какому-то высокому пределу. Из характера кривой pH видно, что таниды с HCl в обменное взаимодействие не вступают, т. е. они не обладают щелочными функциями. Это подтверждается также кривой электропроводности.

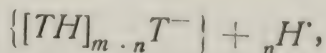
Форма кривых титрования щелочью с полной очевидностью указывает на наличие реакции нейтрализации. При этом кривые имеют два перелома — вид, характерный для титрования двухосновных кислот, с двумя сильно отличающимися по величине константами диссоциации. Вычисленные константы равны: одна порядка 10^{-5} соответствует диссоциации карбоксильной группы, а другая 10^{-8} (или 10^{-10}) соответствует диссоциации наиболее кислых фенольных гидроксилов в молекулах фенолкарбоновых кислот, например галловой. Диссоциирующие гидроксилы галловой кислоты сохраняются и при образовании депсидов. Это позволяет при помощи потенциометрического титрования чистых препаратов разрешить сложные вопросы строения дубящих веществ.

Поведение таннидов в щелочной среде как слабых электролитов с кислотной функцией, со всеми вытекающими отсюда последствиями (т. е. приближенная применимость закона действующих масс, наличие констант диссоциации и т. п.), а в кислой среде как типичных коллоидов, характеризующихся степенью устойчивости, способностью к коагуляции, ζ -потенциалом и т. д. говорит о двойственности их природы, т. е. о том, что танниды являются полуколлоидами.

А. Н. Михайлов [6] предполагает, что двойственность свойств обусловлена наличием рыхлых вторичных частиц, внутренняя поверхность которых доступна для кристаллоидных электролитов и других веществ, обладающих незначительными размерами. Эти агрегаты реагируют с кислотами и щелочами своей внутренней поверхностью, и в этом случае коллоидные особенности не проявляются. При соприкосновении с крупными частицами, для которых внутренняя поверхность частички дубящего вещества не доступна, проявляются ее коллоидные свойства.

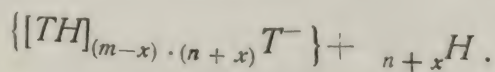
В соответствии с полученными результатами работ С. И. Соколов и Г. Е. Колякова [6, ¹¹²] предложили следующие примерные строения частиц таннидов.

Коллоидная частица дубящего вещества состоит из недиссоциированной и диссоциированной частей:



где m и n — показатели соответственно недиссоциированной и диссоциированной частей.

При разбавлении степень диссоциации увеличивается, происходит изменение строения частичек:



Добавка значительных количеств щелочей приводит к еще

большому ум
пированной с
на ионы, и
Добавка ки

Наряду
сутствуют п
гаты молеку

Однако
вает присут
ние частичк
жил следук
указанных

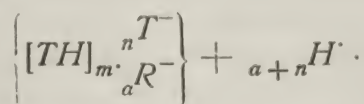
Под
кислот, я
однооснов
увеличива
мещение с
выражено

В э
лируют.
повыша
чего вв
ждать
Та
как на
дубяще

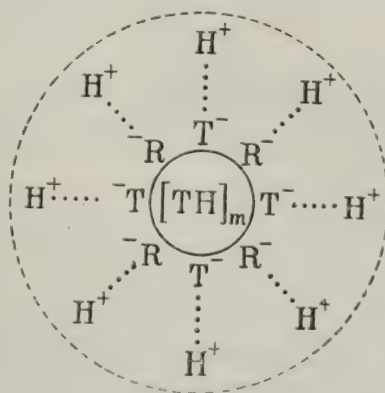
большему уменьшению ядра за счет образования высокодиссоциированной соли (TMe). Таннаты почти нацело диссоциированы на ионы, и раствор при этом теряет свои коллоидные свойства. Добавка кислоты приводит к уменьшению степени диссоциации.

Наряду с частичками указанного строения в растворах присутствуют простые неассоциированные молекулы и крупные агрегаты молекул.

Однако вышеприведенная схема строения частичек не учитывает присутствия в растворах нетаннидов и их влияния на строение частички дубящего вещества. А. Н. Михайлов [6, 113] предложил следующую поправку к схеме, предусматривающую влияние указанных примесей:



Под R следует понимать анионы некоторых одноосновных кислот, являющихся сильными стабилизаторами. При наличии одноосновных жирных кислот в качестве стабилизаторов сильно увеличивается заряд частицы и ее агрегативная устойчивость. Размещение стабилизаторов в частице дубящего вещества может быть выражено в виде следующей схемы:



В этом случае, даже в сильно кислой среде, танниды не коагулируют. Добавки органических кислот к растворам таннидов повышают устойчивость последних до определенного предела, после чего введение новых порций органических кислот начинает осаждать дубящее вещество.

Таким образом, присутствие стабилизаторов оказывает влияние как на агрегативную, так и на кинетическую устойчивость частичек дубящего вещества.

Агрегативная и кинетическая устойчивость таннидов в растворах легко меняется также под влиянием различных факторов: концентрации раствора, его температуры, кислотности и т. п.

Для установления величины агрегативной устойчивости пользуются добавкой минеральных солей (хлористого натрия). Концентрация минеральных солей, необходимая для осаждения, характеризует агрегативную устойчивость. При добавлении к раствору таннидов малых порций хлористого натрия вначале незаметно образование осадка, но в ультрамикроскоп можно наблюдать увеличение субмикрон — скрытая коагуляция. Опытами установлено, что в осадок, в первую очередь, при добавке некоторого количества соли переходят наиболее низкодисперсные, наименее обводненные частицы, затем выпадают средние частички и, наконец, более мелкие. Однако полное высаливание не достигается даже в насыщенных растворах хлористого натрия. Сущность высаливания заключается в обезвоживании частичек.

Различные танниды по-разному относятся к высаливанию; так, например, дубящие трилло (см. стр. 474) высаливаются наиболее трудно, а танниды дубовой коры и таннин высаливаются легко. Различно также количество таннидов по фракциям; это указывает на полистабильность дубящих веществ в растворах.

Фракции, выпавшие первыми, лишь с большим трудом и не нацело удается вновь перевести в растворимое состояние. Последующие фракции вполне обратимы после удаления хлористого натрия. При повторных высаливаниях в осадок выпадает меньшее количество таннидов.

Для характеристики коллоидных свойств растворов дубящих веществ весьма важно знать также общие изменения устойчивости, которые происходят под влиянием различных факторов: концентрации, температуры, рН, присутствия примесей и т. п.

Из данных, полученных П. А. Якимовым и М. В. Велтистовой [8], а также А. Н. Михайловым и М. И. Берлин [6, ¹²³], следует, что с повышением концентрации таннидов в исследованных пределах (до 15%) агрегативная устойчивость таннидов падает под влиянием укрупнения частичек в концентрированных растворах (скрытая коагуляция — понижение дисперсности). При более высоких концентрациях (выше 15%) наблюдается увеличение агрегативной устойчивости, частички достигают определенной величины, начинает сказываться влияние стабилизаторов, наблюдается уменьшение осадка. Предположительно следует ожидать увеличения агрегативной устойчивости по отношению к высаливанию.

С понижением температуры растворов дубящих веществ наблюдается появление мути, иногда выпадает осадок. Это является результатом не замедления броуновского движения, а образования новых, кинетически неустойчивых агрегатов.

Понижение кинетической устойчивости вначале происходит, как и электрокинетическое, в больших количествах.

Влияние установлено. Оно оказывает стабильность, содержащимся в падении электрокинетической устойчивости.

Старение агрегативной устойчивости чисел высаливания дубящих веществ таннидов составляет 78,9%, из них С. И. Соколов устойчивости. Исследуя растворы с различными содержаниями, содержащими агрегативную устойчивость.

Этим фактором персональности фактора вытекает из (см. стр. 44).

Необходимо дубящих веществ являются парата, одна готовления примесей и

Препаратаются, по для характера изменения

Для дубящих веществ в растворе рассмотрены При условиях,

Понижение рН приводит к потере агрегативной, а затем и кинетической устойчивости и выпадению дубящих в осадок. При незначительном подщелачивании растворов дубящих веществ также вначале происходит некоторое падение агрегативной устойчивости, которое, как и в случае подкисления, тесно связано с изменением электрокинетического потенциала, который при этом снижается.

Щелочные растворы таннидов, образуемые при добавлении больших количеств щелочи, вполне устойчивы.

Влияние нетаннидов на агрегативную устойчивость выше уже установлено. До определенного предела присутствие нетаннидов оказывает стабилизирующее действие. Добавка же нетаннидов к растворам, содержащим нормальное количество примесей, приводит к падению электрокинетического потенциала и понижению агрегативной устойчивости.

Старение растворов дубящих веществ приводит к понижению агрегативной устойчивости, что можно наблюдать по увеличению чисел высаливания, т. е. по более легкому выпадению в осадок дубящих веществ: из свежего раствора количество высаливаемых таннидов составляет 73,7%, из раствора недельной давности — 78,9%, из трехнедельного раствора — 86,2%. Н. П. Песков и С. И. Соколов [9] установили зависимость между агрегативной устойчивостью и дисперсностью растворов дубящих веществ. Исследуя различные фракции, полученные диализом через мембраны с различной величиной пор, авторы установили, что фракции, содержащие наиболее крупные частицы, обладают наименьшей агрегативной устойчивостью.

Этими же авторами установлено, что чем больше степень дисперсности фракции и ее устойчивость, тем ниже рН раствора, что вытекает из вышеприведенной схемы строения дубящего вещества (см. стр. 443).

Необходимо иметь в виду, что вывод о том, что в растворах дубящих веществ агрегативная устойчивость и дисперсность изменяются параллельно, справедлив лишь для одного и того же препарата, одного и того же дубящего вещества, так как способ приготовления раствора, время выдерживания, количество и характер примесей и другие факторы очень сильно влияют на устойчивость.

Препараты, одинаковые во всех отношениях, обычно не встречаются, поэтому было бы неправильно использовать высаливание для характеристики дисперсности исходных растворов или для изменения ее в процессе дубления.

Для полной характеристики коллоидных свойств растворов дубящих веществ необходимо рассмотреть поведение получающихся в растворах осадков, о природе которых уже упоминалось при рассмотрении нерастворимых.

При приготовлении экстракта необходимо придерживаться условий, обеспечивающих минимальное получение осадков, а при

операциях на кожевенных заводах необходимо также учитывать факторы, влияющие на образование и растворение осадков.

Установлено, что количество осадков резко колеблется, в особенности для таких экстрактов, как квебраховый, дубовый и др., в зависимости от концентрации. Почти все экстракты показывают точку максимума образования осадка при средних концентрациях дубящих (например, для дубового экстракта при 120—200 г/л).

Наличие максимума образования осадка при определенной концентрации дубящих свидетельствует о влиянии двух факторов, действующих в противоположном направлении: с одной стороны, с увеличением концентрации усиливается агрегация частичек, с другой стороны, увеличивается концентрация стабилизирующих веществ, придающих частичкам устойчивость. При достижении некоторой определенной концентрации стабилизирующее действие примесей начинает преобладать.

Искусственно вызванное изменение количества стабилизирующих примесей в растворе может привести к смещению максимума выпадения осадка.

При концентрациях, соответствующих максимальному образованию осадков в растворах дубящих, особенно сказываются на изменении количества выпавших в осадок веществ различные внешние факторы.

При исследовании дубового экстракта плотностью 1,0576 (57,6° Бр) установлено, что с увеличением расхода воды, применяющейся для разварки экстракта, количество выпавшего осадка заметно возрастает. Заметно также влияние температуры разварки: минимум образования осадка соответствует температуре 100°, увеличение срока разварки благоприятствует образованию большого количества осадка.

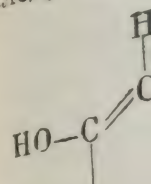
Осадки, образовавшиеся при различных условиях, имеют неодинаковую плотность. Так, например, осадки диффузионных соков очень рыхлы, в то время как растворы сухого экстракта образуют значительно более плотные осадки.

Из сказанного вытекает, что применение объемного метода определения осадков может привести к серьезным ошибкам. Результаты объемного определения осадка в жидких экстрактах могут быть более высокими, чем в растворах твердых экстрактов, в действительности же в твердых экстрактах в осадок выпадает больший процент сухого остатка.

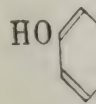
Перевод осадков в коллоидные растворы можно осуществить различными способами: 1) разбавлением раствора; 2) добавкой примесей (нетаннидов), как, например, сахара, жирных кислот, простейших многоатомных фенолов; 3) стабилизацией высокодисперсными фракциями таннидов; 4) нагреванием до 70°; 5) добавкой к осадку минеральных кислот; 6) сульфитированием; 7) дей-

Физ
ствием аром
новых кисло

Одним
сульфитиро
лом на раст
ной темпер
ными орган
связи, с ка
взаимодейс
следующей



Пере
в данной
сать след

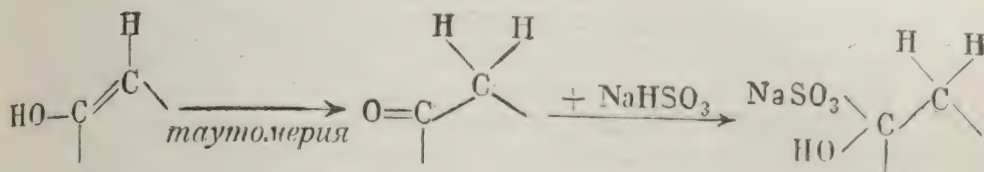


Реа
из гидр
бисульф
кислоте
гидроко

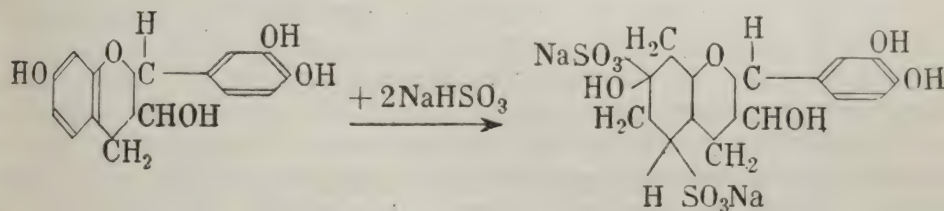
Пе
Дл
фита н
превра
подсче
в несу
ческие
остал
Г

ствием ароматических сульфокислот и 8) действием лигносульфоновых кислот.

Одним из указанных способов пептизации осадков является сульфитирование, заключающееся в действии на осадок или в целом на раствор экстракта сульфита или бисульфита при повышенной температуре. Известно взаимодействие бисульфита с различными органическими соединениями, например, по месту двойной связи, с карбонильной группой, с фенолами и т. п. Резорцин, взаимодействуя с 3 молекулами бисульфита, дает соединение по следующей примерной схеме:



Переноса механизм взаимодействия бисульфита, приведенный в данной схеме, на танниды пирокатехиновой группы, можно написать следующую реакцию, например, с физетинидолом:



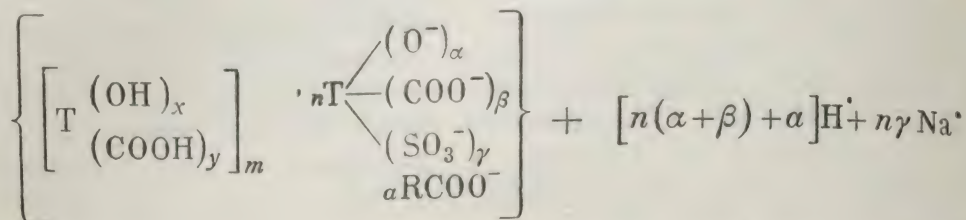
Реакция идет по месту резорцинового ядра, но так как один из гидроксильных занят, то присоединяются только две молекулы бисульфита. В образовавшейся гидроароматической оксисульфокислоте сульфогруппы находятся в различном положении: одна при гидроксильной, другая — нет.

Первая должна легко отщепляться, что подтверждается опытом.

Для сульфитирования обычно расходуется сульфита и бисульфита не выше 10% от веса таннидов, в то время как для полного превращения в продукты сульфитирования по стехиометрическому подсчету их требовалось бы свыше 70%. Часть таннидов остается в несulfитированном состоянии. Образовавшиеся гидроароматические оксисульфокислоты действуют стабилизирующим образом на остальную часть осадка.

При этом, если допустить, что в поверхностном слое все моле-

кулы танидов сульфитированы, строение агрегированной частички танида будет иметь следующий вид:



Потери танидов при сульфитировании, вызванные разрушением их сульфитом или бисульфитом, частично компенсируются за счет растворения танидов, присутствующих в осадке. В зависимости от природы танидов, степени и условий сульфитирования конечный результат может быть как положительный, так и отрицательный [10]. Сульфитирование дубового экстракта в некоторых случаях приводит к потерям танидов — около 15 относительных процентов [6]. Пептизация осадков растительных экстрактов вследствие совместной разварки с сульфоароматическими кислотами (синтан АН) идет более интенсивно, чем в случае сульфита. Однако при этом потери танидов увеличиваются, доброкачественность разваренного экстракта заметно снижается.

Таниды обладают способностью сорбироваться на поверхности самых разнообразных твердых тел и жидкостей. В подавляющем большинстве случаев взаимодействие танидов с поверхностью различных веществ нельзя рассматривать как истинную адсорбцию; чаще процесс сопровождается необратимой фиксацией, и рассчитать эти процессы во времени не представляется возможным. Поэтому вместо термодинамической адсорбции следует говорить о поверхностном поглощении [6, 189]. Оценка суммарной способности поглощения танидов имеет большое значение для их сравнительной характеристики.

Удобно пользоваться понятием сорбционная устойчивость, введенным в науку о коллоидах Н. П. Песковым [11, 325]. Под сорбционной устойчивостью Н. П. Песков понимал способность коллоидов, в данном случае танидов, противостоять поглощению на разных поверхностях.

Поверхностно поглощенные таниды под влиянием воздействия различных факторов (химическая реакция взаимодействия с активными группами сорбента, температура, время, окислительные процессы) обладают способностью переходить в необратимо связанное состояние.

Сравнительное измерение сорбционной устойчивости отдельных танидов может проводиться капиллярным методом. Если поместить капилляр в жидкость, идеально смачивающую стекло, то она поднимается по стеклу на высоту, соответствующую равновесию

между поверхностью жидкости. Таниды вступают в реакцию с водой, поднимутся, чем таниды в примерно равных количествах сорбируются. Таниды сорбируются на различных поверхностях, сахара

6.

Из об таниды, т вещества, д

Чтобы

в качестве необходимых и достаточных условий для получения качественного продукта 4) зарос. стение д тани; 5) ных для таниды консервированные должны быть полностью

Из

простор вания. дов и х заросли произра и т. п.

Ос СССР, являют корне

29

За

между поверхностным натяжением и весом поднявшегося столбика жидкости. Танины, обладающие меньшей сорбционной устойчивостью, поднимаясь вместе с водой по стенкам капилляра, будут вступать во взаимодействие с последними в большем количестве и поднимутся за один и тот же отрезок времени на меньшую высоту, чем танины, обладающие большей устойчивостью. Испытание в примерно одинаковых условиях танинов елового и пивоваренного экстрактов показало, что танины елового экстракта обладают меньшей сорбционной устойчивостью.

Танины обладают также способностью сорбировать на своей поверхности в молекулярно раздробленном состоянии молекулы различных веществ: жирные кислоты, сульфоароматические кислоты, сахара и т. п.

6. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ДУБИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ЭКСТРАКТЫ

Из общего количества нескольких сотен растений, содержащих танины, только несколько десятков их содержат танины в количествах, достаточных для эксплуатации.

Чтобы рационально использовать то или другое растение в качестве сырьевой базы дубильноэкстрактовой промышленности, необходимо соблюдение следующих условий: 1) наличие достаточного процентного содержания танинов (больше 4—5%); 2) получаемый из растения дубильный экстракт должен обладать необходимыми кожевенно-технологическими свойствами, хорошей доброкачественностью; 3) растение должно быть широко распространено; 4) заросли должны быть концентрированы и устойчивы или растение легко должно подвергаться плантационному культивированию; 5) сырьевая база должна быть расположена в местах, удобных для заготовки, транспортирования и эксплуатации; 6) заготавливаемый дубильный материал должен легко подвергаться консервированию (сушкой), не терять танинов в процессе консервирования и хранения, и 7) заготовленный дубильный материал должен обладать хорошей транспортабельностью, позволяющей полноценно использовать транспорт.

Из таниноносных растений, произрастающих на необъятных просторах СССР, не все удовлетворяют вышеприведенным требованиям. Так, например, толокнянка с высоким содержанием танинов и хорошей доброкачественностью имеет крайне разбросанные заросли; бадан, содержащий танины в корнях, листьях и семенах, произрастает в малонаселенных, труднодоступных горных местах и т. п.

Основным сырьем для дубильноэкстрактовой промышленности СССР, наиболее удовлетворяющим вышеприведенным требованиям, являются дуб, кора ели, кора ивы, кора лиственницы и некоторые корневые.

Дуб (*Quercus*) принадлежит к семейству буковых. В СССР встречается 10—12 разновидностей дуба. Наиболее распространены: летний дуб (*Quercus pedunculata*) — в средней полосе и на севере европейской части СССР (особенно в Белорусской ССР, Татарской и Башкирской АССР, Поволжье, центральных областях европейской части СССР); зимний дуб (*Q. secsiflora*) — на Украине, по Дону, Донцу, в Крыму и на Кавказе. Разновидностью зимнего дуба является пушистый дуб (*Q. pubescens*), встречаемый реже, распространен в западной части Украины, Крыму и на Кавказе. В Даурской области и Уссурийском крае произрастает монгольский дуб.

Летний дуб теряет листья осенью, а зимний дуб сохраняет отмершую листву до весны.

Размножается дуб семенами и порослью. Взрослым дерево становится из семени через 100—120 лет, порослевое — через 70—80 лет. Порослевые насаждения дуба более склонны подвергаться паразитическим заболеваниям.

На рост отдельных деревьев влияет климат, состав почвы, качество и состояние участков (бонитет). Последнее особенно сильно сказывается на выходе древесины. В табл. 44 показано влияние бонитета на состояние порослевых дубовых насаждений при возрасте деревьев 80 лет.

Таблица 44

Показатели	Бонитет			
	I	II	III	IV
Средняя высота дерева в м	27,9	23,4	18,8	15,0
Диаметр дерева в см	32,0	28,4	24,0	20,0
Число стволов на 1 га	401	476	635	834
Запас крупной древесины в плотных куб. метрах на 1 га	40,5	33,1	25,8	19,9

В лесах СССР наиболее часто встречаются насаждения III и IV бонитетов. Общие запасы дубовых насаждений в СССР огромны и составляют много миллионов гектаров. На долю европейской части СССР с наиболее ценными породами дуба приходится более трети всех дубовых насаждений, остальные дубовые насаждения находятся в Сибири и на Дальнем Востоке.

Большая часть лесных массивов СССР находится под охраной правительственных постановлений о водоохранной и лесозащитной зонах.

Таннины содержатся в древесине дуба, его корнях и листьях. Примерно до 20-летнего возраста количество таннидов в древесине незначительно. Начиная с 20 лет количество таннидов постепенно

увеличивается. В коре таннидов в боль-
бенно в боль-
гладкую «зер-
серого цвета
вого слоя со-
75-летнего д-
Доброкачест-
лах от 35%
нидах коры

В качес-
няется много
произошло,
ществлялся
ния). В нас-
товой проми-
ные дубиль-
ной проми-
дубовая ко-
потеряла си-

Заготов-
изводиться
расте не вы-
гает норма
может рац-
дубильный
цена в СССР
в настояще
перерабаты-
ва

Содерж-
распростра-
жит танни-
древесина
с точки зр-
монгольск-
что делает

Так к-
сине неск-
сивах мож-
экстракт-
По т-
мерно. Н-
заболони-
зано в та-

Полу-
могло бы-
чить мощ-

увеличивается, достигая наибольшей величины во взрослом дереве. В коре таниды содержатся и в молодом дубе (до 17 лет), особенно в большом количестве (10,5%) в период, когда кора имеет гладкую «зеркальную» поверхность зеленоватого или зеленоватосерого цвета. По мере старения коры и образования в ней пробкового слоя содержание танидов в ней резко снижается. Так, кора 75-летнего дуба содержит 4,0% танидов, 160-летнего — 2,9%. Доброкачество водной вытяжки из коры колеблется в пределах от 35% для взрослого дерева до 60% для молодого. В нетанидах коры содержится до 2,6% виноградного сахара.

В качестве материала для выделки кожи кора дуба применяется многие тысячи лет. Само название процесса «дубление» произошло, вероятно, потому, что с давних пор этот процесс осуществлялся с помощью дубовой коры (сыпчные способы дубления). В настоящее время, в связи с развитием дубильноэкстрактовой промышленности, выпускающей различные концентрированные дубильные экстракты, а также в связи с переходом кожевенной промышленности на новые, ускоренные методы дубления, дубовая кора как самостоятельный вид дубильного материала потеряла свое значение.

Заготовка коры, независимо от дубовой древесины, может производиться при условии сдира ее с деревьев, срубленных в возрасте не выше 40 лет. Однако дуб в этом возрасте еще не достигает нормальных размеров взрослого дерева, древесина его не может рационально использоваться на поделочные работы и как дубильный материал, поэтому вырубка молодых деревьев запрещена в СССР законом. Все это привело к тому, что дубовая кора в настоящее время отдельно от древесины не заготавливается, а перерабатывается на заводах совместно с древесиной.

Содержание танидов в древесине дуба зависит от района распространения и вида дуба. Так, древесина зимнего дуба содержит танидов в среднем на 10% (относительных) больше, чем древесина летнего дуба. Особенно низкокачественным сырьем с точки зрения дубильноэкстрактовой промышленности является монгольский дуб, древесина которого содержит 2—3% танидов, что делает нерациональным его эксплуатацию.

Так как с увеличением возраста содержание танидов в древесине несколько снижается, заготовка древесины в переспелых массивах может значительно снизить качество сырья для дубильноэкстрактовой промышленности.

По толщине ствола таниды распределяются в дубе неравномерно. Наименьшее содержание танидов приходится на долю заболони. Распределение танидов по толщине ствола дуба показано в табл. 45 для взрослого дуба.

Получение дубового экстракта из одной только сердцевины могло бы в значительной степени повысить качество его и увеличить мощность действующих заводов.

Таблица 45

Части ствола	Весовое соотноше- ние в %	Таннины в %	Нетаннины в %	Доброка- чествен- ность
Весь ствол	100	4,9	2,5	66,2
Кора	10	4,5	3,1	59,2
Заболонь	19	2,7	2,7	50,0
Сердцевина	71	5,8	2,1	73,4

Содержание таннидов в корнях при 18% влажности колеблется в пределах 6—9% при доброкачественности 64—66%; в зеленых листьях примерно 6,5%, в зимовавших листьях — 3,5%. Водная вытяжка из листьев имеет малую доброкачественность. Ввиду низкого качества полученного экстракта, трудности сбора, хранения и транспортирования листья дуба в качестве дубильного материала не используются. Корневая система, в виде пней, в редких случаях используется дубильноэкстрактовыми заводами для получения экстрактов. Трудности, с которыми приходится встречаться в данном случае, связаны с заготовкой пней и измельчением их на дубильноэкстрактовых заводах.

Заготовка дубового сырья в различные периоды времени не оказывает заметного влияния на содержание таннидов в древесине, в то время как в коре отмечается некоторое увеличение таннидов в периоды сокодвижения.

В зависимости от времени заготовки сильно колеблется влажность дров; так, например, максимальная влажность (40—45%) приходится на февраль—май месяцы, минимальная — на зимние месяцы.

Содержание влаги в заготовленных дровах в процессе хранения постепенно понижается. Через год после хранения влажность составляет 33%, через 1½ года — 27%, через 2 года — 23%. Содержание влаги в дровах необходимо учитывать, так как от этого будут зависеть правильные взаиморасчеты дубильноэкстрактовых заводов с поставщиками и расход воды на пропитку материала при выщелачивании таннидов.

Для производства дубильных экстрактов заготавливается дубовая древесина, непригодная для поделочных работ и других народнохозяйственных целей. Выход такой древесины примерно 45% от общих заготовок. Некоторые дубильноэкстрактовые заводы кооперированы с деревообделочными комбинатами и получают от них отходы от разработок деловой древесины в виде горбылей, щелы, стружки и опилок. Дрова могут заготавливаться как из растущего леса, так и из бурелома, сухостоя, леса, пораженного насекомыми, и т. п., если они при этом отвечают техническим условиям (по длине, толщине, степени пораженности гнилями).

Таблица 45

Танниды %	Доброка- чествен- ность.
5	66,2
1	59,2
7	50,0
1	73,4

колеблется
в зеленых
%. Водная
Ввиду низ-
а, хранения
материала
случаях
получения
в дан-
их на ду-

времени не
древесине,
е таннидов

ется влаж-
(40—45%)
на зимние

есе хране-
влажность
%. Содер-
от этого
гратковых
материала

тся дубо-
ругих на-
рно 45%
оды коо-
от от них
й, щелы,
астущего
екомыми.
иям (по

Пораженность дубовой древесины различными видами гнилей — результат жизнедеятельности грибов, паразитирующих на живом растении. Поражающие древесину гнили располагаются преимущественно в сердцевине древесины. Исследованиями С. С. Воюцкого установлено наличие четырех видов гнилей и влияние их на таннидность древесины. Наиболее распространена бурая гниль, вызываемая грибом *Polyporus sulfureus*, затем пестрая гниль (грибок *Polyporus dryophilis*), не затрагивающая обычно заболони, и белая гниль (грибок *Fomes igniarius*). Четвертый вид гнили, так называемая ямчатая гниль, вызываемая грибом *Polyporus fructulosus*, образует в древесине пустоты, подобные сотам; встречается обычно редко.

Разрушая древесину, грибки также частично разрушают танниды, поэтому дубовая древесина, пораженная гнилями, на заводах дубильных экстрактов нежелательна. Наиболее пагубно влияет на танниды белая гниль. Так как некоторые гнили разрушают целлюлозу в большей степени, чем танниды, то при анализе такой древесины оказывается, что процент таннидов уменьшается незначительно.

Однако это благополучие кажущееся, так как если ввести поправку на удельный вес, т. е. пересчитать содержание таннидов на нормальную древесину, то значительные потери их будут очевидны.

Содержание таннидов в древесине дуба (в %) в зависимости от состояния древесины показано в табл. 46.

Таблица 46

Состояние древесины	От веса древесины	В пересчете на нормальную древесину
Не пораженная древесина	5,5	5,5
Бурая гниль	4,27	1,77
Пестрая "	4,26	1,17
Белая "	1,39	0,40
Ямчатая "	4,09	2,26

Дубовый экстракт, выпускаемый в СССР, является до настоящего времени одним из основных дубителей кожи. В дальнейшем, в связи с развитием производства высококачественных искусственных дубителей (синтанов), равноценно заменяющих растительные танниды, а также в целях сохранения дубовых насаждений, удельный вес дубового экстракта в балансе таннидов СССР будет снижаться, оставаясь в количественном выражении примерно на прежнем уровне.

Особенностями дубового экстракта является то, что в случае применения только дубового экстракта кожа получается жесткой, но менее ломкой, чем в случае квебрахо.

В комбинациях с другими дубителями дубовый экстракт может быть использован для выделки любых видов кожи. Дубовый экстракт выпускается в твердом и жидком виде, в ближайшее время будет выпускаться порошкообразный экстракт.

Качественная характеристика дубового экстракта определяется следующими средними аналитическими показателями:

	Твердый	Жидкий
Влажность действительная в %	18,5—19,0	60,0
Сухой остаток в %	81—81,5	40,0
Нерастворимые в %:		
весовым методом	0—2,7	1,0
объемным методом	10—12	—
Таннины в %	32—35	17,0
Таннины в %	48,5—51,5	22,0
Доброкачественность	47—61	56,5
Сахаристых веществ в %	7,5—9,5	—
pH экстракта	3,8—4,5	—

Для примерных расчетов концентрации таннидов в свежеприготовленных растворах по плотности их можно принимать, что 7° Бр соответствуют 10 г таннидов в 1 л.

Транспортные расходы на перевозку жидкого экстракта к месту потребления его, т. е. на кожевенные заводы, значительно выше, что делает выпуск его ограниченным. Только близко расположенные друг от друга дубильноэкстрактовые и кожевенные заводы производят и потребляют жидкий дубовый экстракт.

Удорожание на перевозку частично компенсируется отсутствием необходимости выпаривать экстракт до сухого состояния, так как на кожевном заводе экстракт используется в виде растворов. Таким образом, выпуск экстракта в жидком виде экономит тепло и аппаратуру, а также увеличивает пропускную способность дубильноэкстрактовых заводов.

В качественном отношении жидкий экстракт стоит выше твердого, так как при упаривании до сухого состояния часть стабилизирующих таннины веществ (летучие, жирные кислоты) при высокой температуре улетучивается, и в результате в твердом экстракте количество нерастворимых, определяемых по методу ЦНИКП, растет. При этом pH экстракта не меняется ввиду того, что кислоты жирного ряда обычно слабо диссоциированы и их улетучивание не сказывается на pH.

Каштан. Каштан съедобный (*Castanea vesca*) и каштан сладкий (*C. sativa*) также принадлежит к семейству буковых. Произрастает каштан преимущественно в районах с теплым влажным климатом, на плодородной почве. Заросли каштана в СССР находятся на Кавказе и расположены на склонах гор на высоте 200—600 и даже 1200 м над уровнем моря. Растет каштан быстро. Нормальный оборот его порубки равен 30—40 годам.

Каштан более богат таннидами, чем дуб.
В отдельных частях каштана содержание таннидов следующее:

	Танниды в %	Примечание
Кора корней	20—30	Эксплуатация затруднена
Древесина	7—8	
Кора ствола	6—12	Доброкачественность около 85
Ветви и побеги	2—3	
Листья	3—10	Значительное количество НТ
Оболочки плодов:		
зеленая	10—20	
коричневая	7—9	

Распределение таннидов в древесине каштана примерно такое же, как и в древесине дуба, с той лишь разницей, что таннидов в заболони каштана значительно больше, чем в дубе. Учитывая высокую доброкачественность вытяжки из заболони каштана, а также большой процент ее в древесине, нет никакой необходимости стремиться к отделению заболони от общей массы древесины.

В зависимости от возраста содержание таннидов в стволе каштана несколько изменяется. Взрослая древесина содержит больше таннидов; древесина в возрасте до 14—15 лет содержит таннидов менее 4%.

Время заготовки каштановой древесины заметного влияния на содержание таннидов не оказывает.

Каштановая древесина, так же как и дубовая, подвержена поражению различными видами гнилей.

По своей химической природе и кожевенно-технологическим свойствам танниды каштанового дерева очень близко стоят к дубовым таннидам. Каштановый экстракт по составу отличается от дубового большим содержанием таннидов, более высокой доброкачественностью и более низким рН (3,3—3,5).

Ива (Salix). Растение представляет собой кустарник или небольшие деревца, однако некоторые виды их растут как большие деревья, в несколько десятков метров высотой. Ивы относятся к быстро растущим растениям, неприхотливым к почве и климату. Произрастают они повсеместно, главным образом в северных районах средней полосы европейской части СССР. Излюбленными местами являются поймы рек, заливные луга и острова.

Чистых видов ивы насчитывается около 30. Большое предрасположение к образованию помесей привело к тому, что в настоящее время насчитывается огромное количество гибридов (всего около 500), из которых некоторые ведут себя как самостоятельные виды.

В разных районах один и тот же вид ивы называют по-разному, например, миндальнолистную иву называют белотал, или тальник, и т. д.

Таннины в иве содержатся в коре, листьях и корнях, в древесине отсутствуют. Промышленное значение, определяемое условиями эксплуатации ивовых зарослей, может иметь только кора. В зависимости от вида ивы и района ее произрастания содержание таннидов в коре может колебаться от 1,2 до 22%, в листьях — от 1 до 7%, в корнях — до 10% от веса воздушносухого материала.

Содержание таннидов в воздушносухой коре наиболее распространенных видов ивы приводится в табл. 47.

Таблица 47

Название вида ивы	Ботаническое название	Таннины в %	Доброкачественность
Тальник, белотал	<i>Salix triandra</i>	14,9	51,8
Лоза, корзиночная ива	" <i>viminialis</i>	14,5	57,0
Ива пепельная	" <i>sinerea</i>	11,0	56,5
Бредина, козья ива	" <i>caprea</i>	10,85	60,0
Ракита	" <i>fragilis</i>	10,70	47,2
Чернотал, верболаз	" <i>pentandra</i>	10,50	64,2
Ива чернеющая	" <i>nigricans</i>	10,45	48,9
Красная верба, краснотал	" <i>acutifolia</i>	7,00	28,5
Ветла	" <i>alba</i>	5,40	37,0
Желтолозник	" <i>purpurea</i>	5,12	30,8

К числу высокотаннидоносных ив относятся также лесная рамень, трехтычинковая, сизая, конопляная и др. Среднее содержание таннидов в коре ивы, поступающей на заводы, 9% (8—12%), нетаннидов — от 6 до 10%, доброкачественность — 49—57. В нетаннидах содержится значительное количество сахаристых веществ: от 2% у старой коры до 4,1% у молодой коры (от веса коры).

Распределение видов ивы по районам неоднородно. В районах средней полосы и особенно в северных районах преобладают высокотаннидные ивы (тальник, пепельная лесная рамень и др.), в то время как в южных районах наиболее распространены виды ив с малым содержанием таннидов в коре (краснотал, верба, чернотал и др.). Это обстоятельство сказывается и на средних показателях таннидности ивовой коры, заготавливаемой в этих районах. В связи с этим заготовки ивовой коры южнее линии Минск—Орел—Ульяновск не производят.

Лучший возраст эксплуатации кустарниковых видов ив 5—6 лет. Для древесных пород ивы допускается заготовка коры с деревьев до 30-летнего возраста, хотя уменьшение таннидности коры наблюдается уже с десятилетнего возраста.

В последние годы количество ежегодно заготавливаемого корья значительно увеличено, что позволило не только обеспечить действующие корьевые заводы дубильных экстрактов ивовым корьем, но также выделить часть ивового корья заводам, работавшим ранее исключительно на дубовом сырье.

В сырой коре содержание влаги составляет 55—60%. Высушенная кора, поступающая на заводы, обычно содержит 13—15% влаги. Такая кора при изгибе будет ломаться с треском в отличие от недосушенной коры, которая при изгибе не ломается.

О химической природе таннидов ивы известно только то, что они относятся к группе конденсированных.

Кожевенно-технологические свойства ивовых таннидов характеризуются высокой диффундирующей и вяжущей способностью. В этом отношении ивовые танниды занимают одно из первых мест. Наиболее благоприятный для диффузии pH соков в пределах 4,5—7,5. Несколько замедляется диффузия при pH 3. Ивовый экстракт в промышленном масштабе стал вырабатываться в СССР с 1934 г. Применяется он преимущественно для выделки наиболее ответственных видов кожи, идущей на верх обуви, технические и шорно-седельные изделия. Кожи, выделанные одними ивовыми таннидами, отличаются недостаточной термостойкостью. При дублении совместно с другими растительными таннидами или при наличии предварительной хромовой подготовки голяя этот недостаток становится незаметным.

В настоящее время экстракт выпускается в твердом виде, почти полностью сульфитированный.

Показатели ивового экстракта следующие:

	Несульфитированный	Сульфитированный
Влажность в %	20,5	21,2
Нерастворимые в %	3,0	2,5
Танниды в %	40,2	41,5
Нетанниды в %	36,3	34,9
Доброкачественность	53	54,3
pH	~ 4	—

Для примерных расчетов концентрации таннидов в свежеприготовленных растворах 7% Бр соответствует 9 г таннидов в 1 л.

Ель. На территории СССР встречается 16 различных разновидностей ели. В европейской части СССР произрастает семь видов. Однако для дубильноэкстрактовой промышленности представляет интерес, в силу своей широкой распространенности, только один вид — обыкновенная ель (*Picea excelsa*). Этот вид ели распространен в средней и северной полосе европейской части СССР. Занесен в средней и северной полосе европейской части страны нечислительные пасы еловых насаждений только в этой части страны нечисляются в несколько десятков миллионов гектаров.

В эксплуатацию еловые насаждения вступают уже с 80 лет. Танниды в ели находятся в коре, хвое и молодых побегах. В древесине таннидов нет. В хвое и молодых побегах таннидов содержится мало, с очень низкой доброкачественностью, при этом сбор их и эксплуатация связаны с большими трудностями. Поэтому в качестве дубильного материала служит только еловая кора.

Средний состав воздушносухой еловой коры следующий: таннидов — 9,5%, нетаннидов — 9,0%, сахаристых веществ — 4,0%, смол — 5,3%, доброкачественность — 53.

В коре танниды распределены неравномерно. Из данных табл. 48 видно, что в процентном и абсолютном выражении наибольшее содержание таннидов приходится на долю лубяного слоя.

Таблица 48

Части коры	Содержание таннидов в данном слое в %	Вес данного слоя в % от веса всей коры	Доброкачественность
Вся кора	10,17	100	65
Корковый слой	7,6	50	77
Лубяной	12,0	35	57
Камбиальный слой	7,4	15	34

В вертикальном направлении содержание таннидов меняется незначительно. Наиболее низкое содержание таннидов приходится на долю самых нижних, выветренных участков коры.

Возраст дерева имеет значительное влияние на содержание таннидов и нетаннидов в коре. Наибольшее количество таннидов при прочих равных условиях содержится в коре, снятой с деревьев в возрасте 30—90 лет. Кора, снятая с деревьев старше 150 лет, содержит таннидов менее 40% от количества таннидов в коре 80-летнего дерева того же бонитета. Предельным возрастом для заготовки коры считается возраст в 110 лет.

Лучшим бонитетом с точки зрения коры является IV и V — большое угнетение растения способствует образованию таннидов.

Сезон заготовки коры не влияет на содержание таннидов в коре. Однако условия, с которыми приходится сталкиваться заготовителю, а также выход коры и ее качество в значительной степени обусловлены сезоном заготовки. Наиболее легко кора удаляется с дерева в период сокодвижения. Осенью и особенно в зимний период, когда производится основная заготовка древесины, съем коры сильно затруднен. Заготовленная в этот период кора обычно содержит значительное количество заболони (до 20—30% при топорной окорке). Еловая кора составляет 10—12% объема дерева. Ежегодная заготовка еловой коры топорно-ленточным способом составляет 10—15% к общему плану заготовок еловой коры. Кора с древесины, предназначенной к сплаву, обычно не снимается, так как время пуска древесины в сплав предшествует периоду сокодвижения.

Применяемые в лесной и бумажно-целлюлозной промышленности станки для окоривания балансов спроектированы без учета последующего использования коры в качестве сырья для дубильно-

экстрактовой
порошка или
станков могла
вой коры.

Одним из
получаемое на
окоривания ги

Снятая с
сухого состоя
непосредствен
вается к солн
на качество к
сухой коры с

Искусств
к снижению с
ности. Особе
сушка подмо
лагают танни

В речной
идет сплав д
медленнее, ч
сплавной дре
ность, а сод
веденных да
нахождения

Техниче
вают содер
окорки не н
не ниже 60

Пороки
в коре, сн
стороны, по
жание танн

Загото
леко еще н
С. Б. Иван
сможет по
в таннидах

Строен
логические

экстрактовой промышленности: кора получается в виде тертого порошка или с большой примесью древесины. Реконструкция этих станков могла бы увеличить не менее чем на 200% заготовки еловой коры.

Одним из источников для заготовки коры может служить корье, получаемое на предприятиях бумажной промышленности путем окоривания гидравлическим способом.

Снятая с дерева кора должна быть доведена до воздушно-сухого состояния. Обычно сушка ведется на бревнах или козлах непосредственно под солнечными лучами, при этом кора укладывается к солнцу наружной стороной. В таком виде солнечная сушка на качество коры влияния не оказывает. Средний выход воздушно-сухой коры составляет 25 кг с 1 м³ древесины.

Искусственная сушка при температурах выше 100° приводит к снижению содержания таннидов и к уменьшению доброкачественности. Особенно сильно влияет на качество коры несвоевременная сушка подмоченной коры, так как грибки в сильной степени разлагают танниды.

В речной воде, при сравнительно низких температурах, пока идет сплав древесины, танниды из еловой коры выщелачиваются медленнее, чем нетанниды. В результате кора, заготовленная со сплавной древесины, имеет обычно более высокую доброкачественность, а содержание таннидов в ней, как это видно из нижеприведенных данных, будет всецело зависеть от продолжительности нахождения в воде:

	Таннидов в %	Доброкачественность
До сплава	9,1	54
1 мес.	8,6	59
3 "	7,1	63
3,5 мес.	5,6	72
4,5	4,0	73

Технические условия на приемку еловой коры предусматривают содержание таннидов при 16%-ной влажности в коре соковой окорки не ниже 8%, топорной окорки — не ниже 7% и сплавной — не ниже 6%.

Пороки древесины, не отражаясь на содержании таннидов в коре, снижают доброкачественность водной вытяжки. С другой стороны, пороки самой коры (короед и др.) резко снижают содержание таннидов.

Заготовки еловой коры непрерывно увеличиваются, однако далеко еще не исчерпывают всех наших возможностей. По подсчетам С. Б. Иванова [4], эксплуатация еловой коры с большим избытком сможет покрыть всю потребность кожевенной промышленности в таннидах.

Строение таннидов еловой коры неизвестно. Кожевенно-технологические свойства еловых таннидов характеризуются, прежде

всего, способностью образовывать в голье при обычных условиях дубления задуб. Таннины, проникающие вначале вполне нормально, на определенной глубине от лица и бахтармы образуют как бы стенки, между которыми остается непродубленный слой. Это обстоятельство сокращало потребление и производство елового экстракта. В последние годы разработаны методы специальной подготовки голья, а также комбинирования еловых таннидов в букете с синтанами, что позволило применять еловые таннины в широких масштабах, особенно при выделке жестких типов кожи.

Заводами Главдубителя еловый экстракт выпускается в твердом виде, преимущественно сульфитированный.

Еловый экстракт имеет следующие средние показатели:

	Несульфитированный	Сульфитированный
Влажность в %	20,5	22
Нерастворимые в %	2,5	1
Таннины в %	39,5	39
Нетаннины в %	37,5	38
Доброкачественность	51	51

Для примерных расчетов концентрации таннидов в свежеприготовленных соках 7° Бр соответствуют 8 г таннидов в 1 л.

Лиственница. В СССР распространен вид *Larix sibirica* — хвойное дерево, сбрасывающее хвою на зиму. Высота дерева 30—50 м при диаметре ствола 60—80 см, долговечность дерева 350—400 лет. Основные лесные массивы лиственницы расположены в Сибири. В европейской части СССР лиственница встречается в районах Вологды и Молотова совместно с деревьями других хвойных пород. На севере граница распространения лиственницы проходит по рекам Онеге и Ветлуге, на юге — по реке Вятке до Казани и далее до Уфы.

В азиатской части СССР запасы лиственницы сосредоточены на Алтае, в Бурят-Монголии, на Саянском хребте, в Забайкалье, Читинском и Амурском районах. Примерно 40—50% всех лесов Сибири — лиственничные.

Древесина лиственницы представляет ценность как строительный материал, а также как сырье для производства гумми- и камедообразных веществ, содержащихся в ней в значительных количествах.

Таннидов в коре лиственницы от 10 до 20%. Наибольшее количество таннидов содержится в коре деревьев в возрасте 60—100 лет. В древесине содержание таннидов незначительное. Кора лиственницы, особенно у комля, имеет большую толщину, достигающую 25 см. В живых лубяных тканях коры лиственницы происходит непрерывное возобновление феллогена и камбия. Клетки лубяного слоя особенно богаты глюкозой и углеводами. В пробковой части коры лиственницы очень мало углеводов, но зато значительно больше таннидов.

П. А. Як
слое или фел
слоях пробко
толстом слое
вание, окисл
В отличии
меньше танни
В табл.
слоям (низ д

Части

Вся кора . . .
Пробковый сло
Лубяной

Содерж
шается. Кро

Это гов
сострагиван
последних.
и может пр

Оптим
равен 34—3

Гнило
нидность и

Кора с
при доброн
поражение
в коре.

Ряд д
корье и у
лиственнич
ложенных

Ежего
ной окори
циализиро

По те
ковой око
веса возд
ной окори

Спла
часть их

Танни
подробно

П. А. Якимов предполагает образование таннидов в лубяном слое или фелодерме, которые затем фиксируются в отмирающих слоях пробкового слоя. Содержание таннидов в старом, наружном, толстом слое пробки вновь падает, так как имеет место выветривание, окисление, действие грибов и пр.

В отличие от еловой коры лубяной слой лиственницы содержит меньше таннидов, чем пробковый.

В табл. 49 приведена характеристика коры лиственницы по слоям (низ дерева, возраст 47 лет).

Таблица 49

Части коры	% от общей массы коры	Таннины в %	Нетаннины в %	Доброкачество
Вся кора	100	12,3	8,2	60
Пробковый слой	82	13,1	5,9	69
Лубяной "	12	9,2	17,7	38

Содержание таннидов по высоте дерева постепенно уменьшается. Кроме того, резко уменьшается толщина коры.

Это говорит о возможности и целесообразности заготовки корья сострагиванием со стоящих деревьев, без какого-либо вреда для последних. В таком случае заготовка не связана с сокодвижением и может проводиться круглый год.

Оптимальный размер дерева по содержанию таннидов в коре равен 34—35 см в диаметре.

Гнилостные заболевания коры значительно понижают ее таннидность и доброкачество.

Кора сухостойных деревьев содержит таннидов от 2,2 до 3,5% при доброкачестве от 50 до 58. Последнее показывает, что поражение древесины сильно влияет на содержание таннидов в коре.

Ряд дубильноэкстрактовых заводов осваивает лиственничное корье и уже вырабатывает лиственничный экстракт. Используют лиственничное корье также соковарки кожевенных заводов, расположенных в Сибири.

Ежегодная заготовка древесины лиственницы с учетом неполной окориваемости может обеспечить лиственничной корой специализированные дубильноэкстрактовые заводы.

По техническим условиям приемка лиственничного корья соковой окорки допускается с содержанием таннидов выше 9% от веса воздушносухой (16%-ной влажностью) коры; для коры гопорной окорки — выше 8%, для сплавной — выше 6%.

Сплавлять лиственницу трудно, так как деревья набухают и часть их тонет.

Танниды лиственницы относятся к группе пирокатехиновых; подробно не исследованы. Экстракт из коры лиственницы кожев-

ники охотно берут взамен елового. Выделанная кожа для низа обуви имеет хорошее наполнение, волокна хорошо разделены. В процессе дубления кож для низа обуви лиственничный экстракт ведет себя нормально, придает коже плотность, жесткость. Методика дубления юфти лиственничным экстрактом еще недостаточно разработана. Но есть основания считать, что и для верхних, а также шорно-седельных кож этот экстракт может с успехом найти широкое применение.

Особенностью лиственничного экстракта является большое содержание нерастворимых, доходящее до 19% от веса сухого остатка. Нерастворимые частично растворяются при сульфитировании. Таннины быстро диффундируют в голые, оптимальный pH дубления 5. Несульфитированный экстракт весьма чувствителен к температурным воздействиям.

Лиственничный экстракт в твердом виде имеет следующие показатели:

Влажность в %	21
Нерастворимые в %	8
Таннины в %	37,5
Нетаннины в %	33,5
Доброкачественность	53

Ввиду того, что лиственничное корье при обработке в принятой на заводах дубильных экстрактов аппаратуре образует большое количество мелкораздробленной крошки и пыли, засоряет фильтры и трубопроводы, к нему добавляют ивовое корье в количестве до 10% от общей загрузки в аппарат.

Ивовое корье служит, с одной стороны, как бы дополнительным фильтром, задерживающим мелкие частицы лиственничного корья от проникновения их в трубопроводы, и, с другой стороны, как разрыхлитель, препятствующий плотному слеживанию лиственничного корья и обеспечивающий в силу этого лучшую циркуляцию соков.

Сосна. Таннины содержатся в коре распространенной в СССР сосны *Pinus silvestris* в количестве около 4%. Наибольшее количество таннидов содержится в лубяном слое коры. С возрастом дерева содержание таннидов в коре сильно уменьшается. Экстракт, приготовленный из коры сосны, имеет очень низкую доброкачественность, по своим свойствам приближается к еловому. В настоящее время дубильный экстракт из коры сосны не вырабатывается, так как эффективнее вырабатывать экстракт из коры ели или лиственницы, содержащих значительно большее количество таннидов и сырьевые ресурсы которых далеко не исчерпаны.

Пихта (Abies). В СССР произрастает трех видов: европейская, кавказская и сибирская. Таннины находятся в коре в количестве около 6—7%. В качестве сырья для дубильноэкстрактовой промышленности кора пихты не используется по тем же причинам, что и кора сосны.

Ра
Береза (Е
березы: боро
или ребриста
вая — низень
Таннины
резы. Наибо
ленности пре
отличающиеся
внутреннюю
Основна
Кора бе
телями:

Та
Не
До
Как по
расте от 20
вается, од
больше. С у
венность в

Содерж
леблется (с

В зазе
качественно
(до 6,5%).

Как д
раньше пр
выдубленн
коричневог

В нас
ной промыш
методы вы
экстракты
экстракты
качественн

Берес
сухой пер

Прощ
при комп
ных и ду
ские выго

В от
в том, чт
зового эк
выделки

Береза (Betula). На территории СССР произрастают 40 видов березы: бородавчатая, пушистая, даурская, или черная, желтая, или ребристая, тьяншанская — кустарник до 4 м высоты, карликовая — низенький кустарничек высотой 20—70 см, и другие.

Таннины содержатся в коре, молодых побегах и листьях березы. Наибольший интерес для дубильноэкстрактовой промышленности представляет кора. Она может быть разделена на резко отличающиеся два слоя: наружный, или пробковый — бересту и внутреннюю живую ткань — зазелень.

Основная часть таннидов содержится в зазелени.

Кора березы по слоям характеризуется следующими показателями:

	Береста	Зазелень
Таннидов в %	2,4	8,52
Нетаннидов в %	3,3	8,8
Доброкачественность	42	49

Как показали результаты исследования березовой коры в возрасте от 20 до 80 лет, содержание таннидов с возрастом увеличивается, однако нетаннины при этом увеличиваются несколько больше. С увеличением высоты дерева таннидность и доброкачественность в коре резко снижаются.

Содержание таннидов в березовой коре в целом сильно колеблется (от 2 до 18%).

В зазелени таннины в среднем составляют 6—10% при доброкачественности 45—56 и большом содержании сахаристых веществ (до 6,5%).

Как дубильный материал, березовая кора известна давно и раньше применялась при сыпчных методах выделки кожи. Кожа, выдубленная корой березы, имеет нежное, прочное лицо светло-коричневого цвета с розовым оттенком.

В настоящее время березовая кора не используется кожевенной промышленностью СССР. В связи с переходом на ускоренные методы выделки кожи требуются концентрированные дубильные экстракты. При экстрагировании березовой коры получают экстракты с большим количеством нерастворимых и низкой доброкачественностью, что затрудняет их применение.

Береста с березовой коры используется для получения из нее сухой перегонкой высококачественного дегтя.

Процесс отделения зазелени от бересты затруднителен, однако при комплексном использовании березовой коры на смолокурных и дубильных заводах это могло бы дать взаимные экономические выгоды.

В отношении использования березовой коры задача состоит в том, чтобы разработать способ получения облагороженного березового экстракта и технологический процесс применения его для выделки высококачественной кожи.

Эвкалипт. В СССР эвкалипты (*Eucalyptus viminalis*, *E. globulus* и др.) разводят на Черноморском побережье. В настоящее время эта ценнейшая субтропическая культура освоена в Грузии и начинает внедряться в Крыму.

Эвкалипты — деревья, обладающие редкими полезными качествами: быстрый рост, твердая древесина, способность весьма интенсивно испарять влагу листьями (осушать болота). Скорость роста эвкалиптов может характеризоваться следующими данными: на 10-м году жизни высота дерева достигает 25 м, а диаметр ствола 15—25 см. 1 га эвкалиптовых насаждений в возрасте 20—25 лет дает 800 м³ древесины, что намного превышает выход древесины с 1 га дубовых насаждений в возрасте 100—120 лет.

Таннины в эвкалипте содержатся в коре.

Большинство видов эвкалиптов ежегодно, в период бурного роста (июль—сентябрь), сбрасывает кору, что облегчает ее заготовку. Выход коры с одного дерева в возрасте 10—12 лет составляет 12—15 кг. Анализы образцов коры эвкалипта, собранные в Абхазии и Аджарии, показывают содержание таннидов от 7 до 16% и даже до 20%, в среднем 12% при доброкачественности 65.

Таннины эвкалипта мало изучены. Качественные реакции показывают, что их можно отнести к пирокатехиновым. Изготовленная опытная партия эвкалиптового экстракта, испытанная на кожевенных заводах, показала, что эвкалиптовый экстракт может быть использован в букетах растительных таннидов при выделке различных типов кож. В настоящее время продолжается изучение кожевенно-технологических свойств эвкалиптовых экстрактов.

Нет сомнения в том, что данная культура представляет большой интерес для дубильноэкстрактовой и кожевенной промышленности.

Сумах. В СССР имеются две разновидности сумаха: собственно сумах (*Rhus coriaria*) и скумпия (*Rhus cotinus*). Первый вид распространен на южном побережье Крыма и Кавказа, второй вид произрастает, кроме Крыма и Кавказа, также в южной части Украины, в прикаспийских и кубанских районах.

Оба вида сумаха представляют собой кустарник 3—4 м высотой с мелкими листьями. Основная масса таннидов находится в листьях; черешки и веточки сумаха тоже содержат некоторое количество таннидов (см. табл. 50).

Таблица 50

Части растения	% от всей массы	Таннины в %	Нетаннины в %	Доброкачественность
Пластинки листа	92,7	19,6	16,6	54
Черешки и веточки	7,3	6,7	14,5	32
В целом	100	18,7	16,3	53

Как вид
и веточек не
доброкачествен
Большое
сбора. На
содержание
Перезрел
меньше, чем
ная спелос
Трудно
ограничен
С серьезны
сушке лист
портировке

Древес
древесина
флавоны).
в сумахе,
сахаров 4-

В ску
содержани
При д
цвета, оче
ховый экс
шении хр

Запас
частично
приготовл

Бада
травянист
высоте о
Централь
гор Якут
нен и др

Танн
(табл. 50)

Корни
Листья
Семена

30 Зак

Как видно из данных таблицы, доброкачественность черешков и веточек низкая, однако, так как количество их незначительно, на доброкачественности смеси это заметно не сказывается.

Большое влияние на качество листа сумаха оказывает время сбора. Наиболее благоприятным временем сбора (максимальное содержание таннидов в листьях) является первая декада июля.

Перезрелые листья у основания ветвей содержат таннидов меньше, чем более молодые листья на концах побегов. Неоднородная спелость листьев в значительной степени затрудняет сбор их.

Трудности сбора листьев сумаха заключаются также в узкой ограниченности периода максимального содержания таннидов. С серьезными трудностями встречается заготовитель также при сушке листа, отделении его от веток, упаковке, хранении и транспортировке.

Древесина собственно сумаха содержит краситель мирецетин, древесина скумпии — краситель физетин (3, 7, 3', 4'- тетраоксифлаван). Пределы, в которых колеблется содержание таннидов в сумахе, — 9,5—25,5%, нетаннидов — 13,7—24,9% (в том числе сахаров 4—5% от веса воздушносухой массы листа).

В скумпии таннидов несколько меньше. В крымской скумпии содержание таннидов выше, чем в кавказской.

При дублении таннидами сумаха получают кожу светлосерого цвета, очень устойчивую к хранению (переплетная кожа). Сумажный экстракт применяется иногда в качестве протравы при крашении хромовых кож основными красителями.

Запасы сумаха невелики. Листья сумаха в настоящее время частично используются фармацевтической промышленностью для приготовления медицинского таннина.

Бадан (*Saxifraga crasifolia*). Бадан является многолетним травянистым растением, произрастающим в горных районах на высоте от 400 до 2500 м на севере Азии; в частности, в Южном и Центральном Алтае, Кузнецком Алатау, в Забайкалье, по склонам гор Якутии и Саянского массива. В этих же районах распространены и другой вид бадана, так называемый сибирский (*S. sibirica*).

Танниды бадана содержатся в корнях, листьях и семенах (табл. 51).

Таблица 51

Части растения	Танниды в %	Нетанниды в %	Сахаристые вещества в %	Доброка- чественность
Корни	20—22	19—20	До 6	50—54
Листья	17—20	25—30	" 9	37—44
Семена	18—20	5—10	—	64—80

Бадан ценен тем, что благодаря высокому содержанию танинов представляет собой концентрированный дубильный материал.

Содержание танинов в корнях и листьях зависит от времени сбора и высоты произрастания над уровнем моря. Чем выше над уровнем моря расположены заросли бадана, тем большее содержание танинов обнаруживается в корнях и листьях.

Плантационное разведение бадана на равнинах также дает дубильный материал с хорошим содержанием танинов.

С возрастом растения количество танинов в корнях увеличивается, а в листьях уменьшается (в %):

	Молодые листья	Старые листья
Танинов	22,2	17,9
Нетанинов	31,4	33,2
Сахаристых веществ	3,0	4,1

Естественные заросли бадана очень велики. Однако заготовки затруднены из-за малодоступности и малонаселенности горных районов.

Корневище бадана — стелящееся, толщиной 0,5—2 см, длиной 0,5—2 м. Сбор корневищ осуществляется легко, выдергиванием руками. Лист и черенок необходимо сразу отделять от корня и сохранять отдельно. Наиболее удобное время заготовки июнь—июль. Собранные корневища не могут лежать долго, так как это приводит к потере танинов. Необходимо в течение не более трех дней подвергнуть их консервированию сушкой.

Мясистый корень бадана с трудом поддается естественной сушке и скорее загнивает, чем высушивается. Это обстоятельство делает необходимым применение искусственной сушки, т. е. специальных сушильных установок, что слишком сложно и мало рентабельно в условиях районов заготовки.

Хорошие результаты по сохранению танинов в дубильном материале дали проведенные опыты по силосованию бадана, но в данном случае очень сильно осложнилась транспортировка силоса на дубильноэкстрактовые заводы.

При сушке корневищ бадана в искусственных сушилках необходимо учитывать крайнюю чувствительность их к температуре. В корневище содержится до 18,2% углеводов, в том числе большое количество крахмала. При увеличении температуры сушки до температуры, при которой начинает свариваться крахмал, наблюдается заметное уменьшение выхода танинов.

Влияние у
нидов в них в

Корн
до
То ж
се
Кор
То ж
ко

Ввиду тр
растущего б
разведение ба
товых заводов
линском и На
результаты.

С планта
листья и оди

Изучение
туры бадана
путем примен
процессами н
значительно
качественнос

Баданов
Для повыш
экстрагирова
дубильного м
римые веще
водой. Это
чающейся п
горячей вод
до 10% (от
могут быть

Баданов
качественно
новом экстр
отличающих
экстракта т
тировании.
баданового
30% в пере

Бадано
дубовых та
экстрактом,

Влияние условий сушки корневищ бадана на содержание таннидов в них видно из следующих данных:

	Содержание таннидов в %
Корневище хорошо высушено, излом светлого цвета	20,5
То же, корневище недосушено, излом грязносерый	11,2
Корневище медленно высушено, излом белый	21,5
То же, корневище быстро высушено при высокой температуре, излом красный	9,6

Ввиду трудностей условий заготовки и консервирования дикорастущего бадана, более целесообразным является культурное разведение бадана на плантациях в районах действующих экстрактовых заводов. Опыты, проведенные в этом отношении при Шумерлинском и Наруксовском заводах, дали вполне благоприятные результаты.

С плантации имеется возможность собирать дважды в год листья и один раз в два года корневища.

Изучение влияния среды и биологических особенностей культуры бадана в условиях плантационного его разведения позволит путем применения мичуринских методов воздействия и управления процессами накопления в организме растения нужных веществ значительно повысить содержание таннидов и улучшить доброкачественность баданового экстракта.

Бадановый экстракт отличается низкой доброкачественностью. Для повышения доброкачественности применяется ступенчатое экстрагирование, заключающееся в предварительной обработке дубильного материала холодной водой. Нетанниды — легче растворимые вещества, чем танниды, экстрагируются частично холодной водой. Это улучшает доброкачественность водной вытяжки, получающейся при последующей обработке дубильного материала горячей водой. Холодной водой вместе с нетаннидами извлекается до 10% (относительных) таннидов, которые в дальнейшем уже не могут быть использованы.

Бадановый экстракт содержит 33—35% таннидов при доброкачественности 40. Он обладает легкой сбразиваемостью. В бадановом экстракте содержится некоторое количество нерастворимых, отличающихся по своим свойствам от нерастворимых дубового экстракта тем, что они плохо поддаются растворению при сульфитировании. При обработке синтаном АН количество нерастворимых баданового экстракта уменьшается до 1—2% при расходе АН около 30% в пересчете на танниды.

Бадановый экстракт может применяться для замены до 50% дубовых таннидов с смеси. Кожа, выдубленная одним бадановым экстрактом, окрашивается в оранжевый или желто-розовый цвет.

Кермек. Разновидностей кермека встречается несколько. Все они представляют собой травянистые многолетники. Основных, наиболее распространенных в СССР видов кермека два.

Степной кермек (*Statice latifolia*) — широколистное травянистое растение произрастает одиночными экземплярами в степях Северного Кавказа, в Поволжье, Узбекской ССР, Южном Алтае и в Закавказье.

Луговой кермек (*Statice gmelini*) произрастает в виде сплошных зарослей в несколько сотен гектаров, распространен преимущественно в речных долинах и на солончаках Прикаспия. Одной из переходных форм является так называемый приморский кермек.

Таннины содержатся в корнях (см. табл. 52), листьях (2—3%), в стеблях (2,5%) и в семенах (до 18%) кермека.

Таблица 52

Вид кермека	Внешний вид корня	Таннины в %	Нетанни- ды в %	Доброка- чествен- ность
Степной	Корень длиной свыше 1 м, диаметром 3 см, в изломе буро-красного цвета, растет вертикально вниз	16,5	12,0	58
Луговой	Корень более тонкий, диаметром до 2 см, в изломе красный или желтый цвет	14,5	11,0	57
Приморский	Корень средней толщины	13,0	12,5	51

Содержание таннидов в корнях кермека довольно сильно колеблется (от 11,2 до 21,3%), доброкачественность достигает 65, а содержание сахаров — около 1,5%.

В верхней части корня содержится таннидов больше, чем в нижней. Характеристика корня изменяется в зависимости от возраста кермека.

	Таннины в %	Нетаннины в %	Доброка- чественность
Молодой корень	13,0	17,3	43
Средний "	24,0	14,0	63
Старый "	16,6	27,4	38

Из этих данных видно, что кермек в среднем возрасте представляет собой лучший дубильный материал как по содержанию таннидов, так и по доброкачественности.

О запад
район распр
рен, чем лу
растет оди
Заготов

ложения ко
что и у ба
так как ле
нидов.

Так, на
15,4% и не
стало 12,7
но содержа
сительных)
риалов об
ствами.

Таннид
кермек на
в районе э

Таран.
собой мн
странен в
Наибольш
Встречает

Основ
рана. Пос
ных срос
длиной до
достигает
боко, и д

Корен

поэтому

В за

цент тан

считать

доброкач

В чи

ходится

Корн

таннидов

тем боль

Заго

ровка их

с аналог

Кор

бадском

варок ко

О запасах кермека точных сведений нет. Несмотря на то, что район распространения степного кермека значительно более обширен, чем лугового, запасы последнего больше, так как первый растет одиночками, а последний сплошными зарослями.

Заготовка кермека затруднительна из-за вертикального расположения корня. Сушка корневищ связана с теми же трудностями, что и у бадана. Недосушенный корень кермека плохо хранится, так как легко плесневеет, что приводит к снижению выхода таннидов.

Так, например, если в здоровом корне содержалось таннидов 15,4% и нетаннидов — 11,5%, то после заплесневения его таннидов стало 12,7% и нетаннидов — 6,6%. Доброкачественность возросла, но содержание таннидов при этом уменьшилось на 17,5% (относительных). Кроме того, сока из заплесневевших дубильных материалов обладают худшими кожевенно-технологическими свойствами.

Танниды кермека относятся к группе смешанных. Применяется кермек на соковарках кожевенных заводов, расположенных в районе заготовок.

Таран. Таран — самолдык (*Polygonum alpinum*) представляет собой многолетнее дикорастущее травянистое растение. Распространен в Средней Азии, в Узбекской и Киргизской республиках. Наибольшие заросли тарана сконцентрированы на склонах гор. Встречается также на Алтае, в Поволжье и на Кавказе.

Основное количество таннидов содержится в корневище тарана. Последнее представляет собой сложную систему переплетенных сросшихся узловатых образований темнокоричневого цвета, длиной до 2 м, при диаметре 45—50 мм. Вес отдельных корневищ достигает 8 кг. Корневище тарана залегает сравнительно неглубоко, и для извлечения его не требуется больших усилий.

Корень тарана содержит значительное количество таннидов и поэтому относится к концентрированным дубильным материалам.

В зависимости от района, возраста и времени заготовок процент таннидов в корне колеблется от 13 до 36. В среднем принято считать таннидов 22%, нетаннидов — 14,5% (от 9 до 20%) при доброкачественности 60.

В числе углеводов, количество которых составляет 5—6%, находится значительное количество (около 70%) сахаристых веществ.

Корни молодых растений тарана содержат большее количество таннидов, чем корни старых растений. Чем краснее излом корня, тем больше содержится в нем таннидов.

Заготовка корневищ тарана, сушка, хранение и транспортировка их проводятся так же, как и корней бадана, и связаны с аналогичными трудностями.

Корни тарана перерабатываются в жидкий экстракт на Ханабадском заводе, а также служат дубильным материалом для соковарок кожевенных заводов, расположенных в районе заготовок.

таблица 52

ни- %	Доброка- чествен- ность
	58
	57
	51

о сильно
дигает 65,

ьше, чем
мости от

че-
сть

ге пред-
ражению

Многолетняя практика применения таннидов тарана для дубления кож низа обуви и юфти дает сравнительно хорошие результаты. Кожа, выдубленная таннидами, имеет розоватый цвет.

В химическом отношении танниды тарана исследованы недостаточно. В продуктах сухой перегонки таранового экстракта присутствует пирогаллол, галловая кислота и флороглюцин. В нерастворимых эллаговая кислота не обнаружена. Все это дает основания отнести танниды тарана к группе смешанных.

Чукра (*Rheum tataricum*). Многолетнее травянистое растение, являющееся разновидностью ревения и относящееся к тому же семейству растений, что и таран; содержит танниды в корне и в семенах.

Чукра произрастает в Узбекской и Киргизской ССР, на Алтае, в меньшей степени в Закавказье и на Украине.

Излом корня розовый. В среднем корень чукры содержит таннидов 14,5%, нетаннидов — 5,5%, сахаристых веществ — свыше 2%, а также значительное количество крахмала. В семенах чукры, известных под названием «гуль», содержится таннидов 11%, нетаннидов — 10% и огромное количество крахмала (24% от веса семян), который при соответствующем режиме экстрагирования почти полностью остается в одубине.

Используется чукра главным образом в среднеазиатских республиках как местный дубильный материал при выделке кож. Кожа, нормально продубленная таннидами чукры, окрашена в розовый (до коричневого) цвет.

Танниды чукры относятся к группе смешанных.

Лабазник вязолистный. Дикорастущее многолетнее травянистое растение. Произрастает в зонах хвойных, смешанных и лиственных лесов, образуя заросли в несколько сот гектаров, однако довольно сильно разбросанные. В качестве дубильного материала лабазник предложен Ботаническим институтом имени В. Л. Комарова. Танниды содержатся в корневище и во всей вегетативной массе.

Лабазник, как дубильный материал, по данным анализов ЦНИКП [12], характеризуется следующими данными (в пересчете на абсолютно сухое вещество):

	Образец I	Образец II
Все растворимые	19,9	23,6
Нетанниды	13,1	15,8
Танниды	6,7	7,8
Доброкачественность	34,1	33,0
pH	4,5	4,5

Танниды лабазника относятся к группе смешанных.

Получаемые из лабазника сока и экстракты имеют очень низкую доброкачественность. Повысить доброкачественность до 50 можно, проводя предварительно дважды экстрагирование дубиль-

ного матери
римых нета
10% (относ
Лабазник

ухоме колл
вышено.

Исслед

недавно.

с влажност
Плантаций

будет око
ционного

Опытн
линском
счете на

Вл
Во
Н
Т
Д

При
разварка

По
пает ду
кожи д
том, вл

В
матери
нию, им
ведены

КРАТКИ

Кв
Anacard
до 20 м
свое на
Парагва
торое к
в средн
0,3—0,4
заготов

ного материала холодной водой для удаления более легко растворимых нетаннидов. Потеря таннидов при этом составит около 10% (относительных).

Лабазник хорошо поддается культивированию, и при хорошем уходе количество таннидов в нем может быть значительно повышено.

Исследование лабазника как дубильного материала началось недавно. Заготавливается лабазник в виде воздушносухого сена с влажностью 16%. В 1950 г. начато культурное разведение его. Плантации лабазника в 1951 г. значительно расширены, и в 1953 г. будет окончательно решен вопрос о целесообразности его плантационного разведения.

Опытные экстракты из лабазника, выработанные на Шумерлинском заводе, имели следующие характеристики (в % в пересчете на абсолютно сухое вещество):

	Жидкий экстракт	Твердый экстракт
Влажность	65,0	17,4
Все растворимые	93,5	85,7
Нетанниды	59,8	53,9
Танниды	33,7	31,8
Доброкачественность	36,0	37

При разварке экстракт необходимо сульфитировать, так как разварка с синтаном АН является мало эффективной.

По скорости прокрашивания экстракт из лабазника не уступает дубовому. Юфть, выдубленная экстрактом из лабазника, и кожи для низа обуви, выдубленные в букете с дубовым экстрактом, вполне соответствовали своему назначению.

В СССР имеется также много других различных дубильных материалов, в настоящее время изучаемых и подлежащих изучению, имеющих пока второстепенное значение. Сведения о них приведены в справочной литературе [15].

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ЗАГРАНИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ЭКСТРАКТАХ

Квебрахо. Собирательное название различных видов деревьев семейств Апаскардиасеа, Аросипасеа и Квебрахиа. Квебрахо представляет собой дерево до 20 м высоты, вечнозеленое, с очень крепкой древесиной, за что получило свое название квебрахо — топорломающее. Произрастает в Аргентине, Боливии, Парагвае и Уругвае. Танниды находятся главным образом в древесине, и некоторое количество их содержится в коре. В древесине при влажности 17,5% в среднем содержится таннидов 19%, нетаннидов 2,5%, в числе которых 0,3—0,4% сахаров. Молодые деревья богаче таннидами. В зависимости от района заготовок, возраста, степени пораженности гнилями и других условий содержа-

ние танидов в древесине колеблется от 13 до 27%. В коре таниды содержатся в количестве от 4,5 до 8%. Наименьшее количество танидов при наиболее низкой доброкачественности содержится в заболони (2—4%).

Квебраховые экстракты выпускаются под различными названиями в сульфитированном и несульфитированном виде. Последние трудно растворяются в горячей воде и по охлаждению даже в слабых растворах образуют обильные осадки.

По консистенции квебраховые экстракты выпускают в жидком, пастообразном, твердом и порошкообразном видах. В дублении квебраховый экстракт применяется главным образом сульфитированный. Несульфитированные экстракты подвергают сульфитированию на кожевенных заводах. Таниды квебрахо обладают высокой диффузионной и вяжущей способностью, пригодны для дубления любых видов кожи, хорошо смешиваются с другими дубителями.

Таниды квебрахо относятся к группе пирокатехиновых.

Урундай и тизера. Сходными свойствами с танидами квебрахо обладают таниды урундай, извлекаемые из древесины и коры деревьев вида *Urundayrardo*, того же семейства, что и квебрахо, и кустарника *Rhus pentaphylla*, носящего название «тизера».

Урундай произрастает в тех же районах, что и квебрахо. Содержание танидов в древесине урундай составляет 12—15%, нетанидов — 1,5%. Кора также богата танидами и дает вытяжки высокой доброкачественности. В заболони танидов мало (до 1,5%) и доброкачественность значительно ниже. Таниды урундай имеют несколько пониженную, по сравнению с танидами квебрахо, диффузионную способность.

Кустарник тизера, или тизра, распространен главным образом в северной Африке (Алжир, Марокко, Тунис, Рабат). Высота его достигает 2—3 м и окружность 5—6 м. Таниды содержатся в сердцевине основных ветвей, идущих от корня (22,4%, при доброкачественности 91), в коре (15,5%, при доброкачественности 76) и в веточках (2,4%, при доброкачественности 33). Присутствие веточек из-за их малоценности нежелательно. Листья этого кустарника используются так же, как листья сумаха. Кустарник растет очень медленно, промышленная эксплуатация возможна примерно с двухсотлетнего возраста. Это обстоятельство привело к почти полному хищническому уничтожению зарослей.

Таниды тизера относятся к пирокатехиновой группе. Экстракты тизера и урундай выпускаются тех же видов, что и квебрахо. В экстрактах тизера значительно меньше нерастворимых, что позволяет применять его в несульфитированном виде.

Мангрове. Собирательное название некоторых видов деревьев семейств *Rhizophoraceae* и *Meliaceae*, произрастающих массивами на морских побережьях и в устьях рек в Восточной и Западной Африке, Центральной Америке, Индии, Австралии и прилегающих островах. Таниды содержатся в коре, окрашенной в интенсивно красно-коричневый цвет.

По содержанию танидов и нетанидов коры мангрове значительно отличаются друг от друга. Это зависит от вида дерева, его возраста и места заготовки. Содержание танидов колеблется от 14 до 48%, доброкачественность — от 57 до 77. Таниды коры мангрове относятся к группе пирокатехиновых. Экстракты мангрове выпускаются жидкие и твердые, применяются преимущественно в производстве жестких типов кож, так как обладает способностью давать большой весовой выход кожи.

Гемлок. Гемлок представляет собой хвойные деревья рода *Tsuga*, произрастающие в Северной Америке, Японии и Гималаях. Гемлоковая кора содержит от 7 до 16% танидов. По своему характеру таниды гемлоковой коры близки танидам нашей лиственницы. Экстракты из коры гемлока выпускаются в жидком и твердом виде и применяются при выделке кожи для низа обуви. Кожа получается хорошо наполненная, жесткая, окрашенная в темный красно-коричневый цвет.

Гамбир. Под этим названием принято понимать экстракт, приготовленный из листьев и молодых побегов ползучего кустарникового растения *Uncaria gambir*, или *Nauclea gambir*, произрастающего в Индии, Китае, Вьетнаме и на островах Малайского архипелага. Твердый гамбир выпускается в виде кусков и кубиков

с ребром 1—2
влаг. Средни

Сахарист
в холодной в
нерастворим
В химич
катехина.

Примен
Выделанные
Катеху.

ставляет со
ственно наз
деревьев Ас
Африке и А
жит танид
доброкачест
крашении т
новой групп

Под н
теху» или «

Мимоз
растающих
рые из вид
в СССР. С
нетанидов
вляется от
чительные
до 52%. П
сахара, пе
мозы ниче
быть отнес
ции, харак

В ко
кору мим
квебрахо,
в краснов
для низа
телями.

Мал
произраст
слоя, со
Кожа, вы
жево-крас
лето пр

Вал
чашечки
щих гла
пелага и

с ребром 1—2 см. Кубовый гамбир лучше высыхает и поэтому содержит меньше влаги. Средние данные по кусковому и кубовому гамбиру следующие (в %):

	Куско- вой гамбир	Кубо- вый гамбир
Влажность	40	16
Таннины	27	40
Нетаннины	25	32
Нерастворимые	8	12
Доброкачественность	52	56

Сахаристых веществ гамбир практически не содержит. Гамбир растворяется в холодной воде с трудом. Обращает на себя внимание значительное количество нерастворимых. Таннины гамбира обладают быстрой диффузионной способностью.

В химическом отношении они представляют собой продукт конденсации катехина.

Применяется гамбир при выделке главным образом мягких типов кожи. Выделанные гамбиром кожи имеют желтовато-коричневую окраску.

Катеху. Катеху в переводе с индийского означает «древесный сок» и представляет собой собирательное название нескольких экстрактов. Преимущественно название катеху относится к экстракту, полученному из древесины деревьев *Acacia catechu*, произрастающих в Восточной Индии и Восточной Африке и *Acacia suma* — на Цейлоне. Экстракт при влажности 10—12,5% содержит таннидов 50—53%, нетаннидов — 24—26%, нерастворимых — 11—12%, доброкачественность экстракта 66—70. Данный экстракт часто применяется при крашении тканей в качестве протравы. Таннины катеху относятся к пирокатехиновой группе.

Под названием «гамбир-катеху» в продажу поступает гамбир; «каки-катеху» или «каки-кетч» называют экстракт из коры мангрове.

Мимоза. Под этим названием принято понимать целый ряд акаций, произрастающих преимущественно в Австралии, а также в Южной Африке. Некоторые из видов мимоз хорошо акклиматизируются на Черноморском побережье в СССР. Средний состав коры мимозы при влажности 14,5%: таннидов — 31,5%, нетаннидов — 11,0%; доброкачественность — 74. Так как кора мимозы заготавливается от различных видов деревьев, то естественно, что состав ее имеет значительные колебания; так, например, содержание таннидов колеблется от 15 до 32%. По данным Г. Г. Поварнина, в коре мимозы содержится от 1 до 3% сахара, пектиновые вещества и крахмал. О химической природе таннидов мимозы ничего неизвестно. По качественным реакциям таннины мимозы могут быть отнесены к смешанной группе. Однако более отчетливо получаются реакции, характерные для пирокатехиновых таннидов.

В кожевенном производстве применяются твердые и жидкие экстракты из коры мимозы. Таннины мимозы диффундируют в голье медленнее таннидов квебрахо, процесс дубления идет равномерно. Кожа получается окрашенной в красноватый цвет. Экстракты из коры мимозы пригодны для дубления кож для низа обуви и юфти. Хорошо смешиваются с другими растительными дубителями.

Малетто. Малетто представляет собой кору дерева *Eucalyptus occidentalis*, произрастающего в Западной Австралии. Кора, освобожденная от пробкового слоя, содержит таннидов 38%, нетаннидов — 11%, сахаров — около 2%. Кожа, выдубленная таннидами коры малетто, имеет светлосерый цвет, с оранжево-красным оттенком, крайне неустойчивый к действию света. Таннины малетто пригодны для выделки всех видов кожи и относятся к смешанной группе.

Валоней. Валоней называется дубильный материал, представляющий собой чашечки желудей дубов *Quercus aegilops* *Valonia* и *Quercus cerris*, произрастающих главным образом в Малой Азии, на некоторых островах Греческого архипелага и в Южной Европе. Таннины содержатся в самой чашечке, в чешуйках

покрывающих чашечку, и в желудях. В табл. 53 приведена характеристика валоней при влажности 14,5%.

Таблица 53

Части растения	Весовой выход в %	Таннины в %	Нетаннины в %	Сахаристых веществ	Доброкачественность
Весь плод дуба	100	28,5	12,0	2,4	70
Чашечки	50	23,5	12,0	2,0	66
Чешуйки	30	45,5	14,5	2,7	76
Жолуди	20	15,5	9,5	3,1	62

Данные, приведенные в таблице, показывают, что наибольший процент таннидов при очень высокой доброкачественности содержится в чешуйках. Это обстоятельство побуждает отделять их и поставлять на рынок в виде самостоятельного дубильного материала под названием «трилло». Наблюдаются случаи фальсификации трилло минеральными примесями, которые легко определить анализом золы. Жолуди, как наименее ценная часть, также отделяются и не должны присутствовать в чашечках.

Из валоней и трилло готовят жидкие, твердые и порошкообразные экстракты, в частности «валекс». Особенности валека являются легкая растворимость в воде и выделение значительного количества газов при дублении в барабане.

Таннины валоней и трилло легко гидролизуются, образуя осадок, состоящий из эллаговой кислоты; по качественным реакциям они относятся к группе пирогалловых.

Экстракты валоней хорошо наполняют кожу и придают ей повышенную жесткость, поэтому применяются главным образом при выделке кож для низа обуви. Цвет кожи, дубленной валонеей, сероватый.

Чернильные орешки. Чернильными орешками называются болезненные наросты, образующиеся на листьях некоторых деревьев в результате укуса насекомых. Различают следующие виды чернильных орешков.

Китайские и японские чернильные орешки образуются на листьях дерева *Rhus semialata*, близкого к сумаху, распространенного в Китае, Японии, Пакистане, Непале и некоторых прилегающих к ним провинциях Индии. Китайские чернильные орешки содержат до 77% таннидов в пересчете на абсолютно сухое вещество, японские — до 68%.

Алеппские, мосульские, смирнские и триполитанские чернильные орешки образуются на листьях дуба вида *Quercus infectoria*, распространенного в Малой Азии, Сирии и Иране. Наименьшее количество таннидов (28—38%) содержится в смирнских чернильных орешках, в остальных содержание таннидов колеблется от 36 до 58%.

Бассорские орешки образуются на молодых побегах дуба *Quercus pedunculata*, растущего в Малой Азии; таннидов содержат от 25 до 35%.

Кноперсы. В отличие от вышерассмотренных чернильных орешков, кноперсы представляют собой наросты, образующиеся на чашечках желудей летнего и зимнего дуба, произрастающих на юге Европы. Наивысшее содержание таннидов (от 30 до 40%) в кноперсах, собираемых в Венгрии. Кноперсы, собираемые в Болгарии, Румынии, Югославии и Австрии, содержат меньшее количество таннидов (от 19 до 30%). Сбор кноперсов по годам неравномерен, наблюдается закономерность, что наиболее сильные урожаи приходятся один раз в семь лет, т. е. данный вид дубильного материала появляется эпизодически.

В химическом отношении таннины чернильных орешков наиболее изучены и, как указано на стр. 421, являются таннинами. Дубильное вещество кноперсов имеет также большое сходство с таннинами.

Чернильные орешки в наст. Смирнские. баперсы использу Диви-див в Индии, Паки в оболочке стр ных в стручке в стручках див ностью диви-д Таннины выдубленная д легко ображив в комбинации материал альг Caesalpinia.

Миробал дин. Пакистан размерам ко сточке их ме жание танни до 50%, в к значительным держании та в продажу в Танниди хебулиновой плюющего эл ставляет соб кислоты.

Таннид ными дубит очень светл значительно Экстра Канегра растущего состав воз 9—18%, са Танни няется кан

Пери тратов построен не игра лаемых В 1 пушены кове.

Од мышлен В 1928

Чернильные орешки с большим содержанием дубящего вещества используются в настоящее время главным образом для получения чистых таннинов. Смирские, бассорские и некоторые другие чернильные орешки, а также кноперсы используются для дубления кожи.

Диви-диви. Стручки кустарника *Caesalpinia coriaria*, произрастающего в Индии, Пакистане, Южной и Центральной Америке. Таннины содержатся в оболочке стручка и, в значительно меньшем количестве, в семенах, заключенных в стручке. В зависимости от места произрастания, содержание таннинов в стручках диви-диви резко колеблется — от 20 до 45%. Отличительной особенностью диви-диви является присутствие большого количества сахаров (8—10%).

Таннины диви-диви относят к пирогалловым, подгруппе эллаговых. Кожа, выдубленная диви-диви, губчатая, пухлая и имеет некрасивый красный цвет. Сока легко сбрасываются. Применяются диви-диви чаще в небольшом количестве в комбинации с другими дубителями. Близким к диви-диви является дубильный материал альгаробилла, представляющей собой также стручки кустарников рода *Caesalpinia*.

Миробаланы — плоды нескольких видов деревьев, произрастающих в Индии, Пакистане и Бирме. Плод состоит из оболочки и довольно значительной по размерам косточки. Таннины содержатся главным образом в оболочке, в косточке их меньше. В зависимости от вида дерева и места произрастания содержание таннинов в оболочке плода индийских миробаланов колеблется от 35 до 50%, в косточке — от 2 до 5%. Вытяжки из миробаланов характеризуются значительным содержанием сахара (5—6%). Благодаря резкому различию в содержании таннинов в отдельных частях миробаланов, они часто поступают в продажу в виде дробленой оболочки, освобожденной от косточки.

Таннины миробаланов представляют собой сложную смесь, состоящую из хебулиновой кислоты ($C_{41}H_{34}O_{27}$) и таннида неизвестного строения, легко отщепляющего эллаговую кислоту. Образующийся в соках миробаланов «цвет» представляет собой хебулиновую кислоту и в меньшей степени состоит из эллаговой кислоты.

Таннины миробаланов применяются в комбинации с другими растительными дубителями. Для них характерна средняя наполняющая способность и очень светлый цвет кожи — желтый с зеленым оттенком. В чистом виде из-за значительного содержания сахаров миробаланы почти не применяют.

Экстракты из миробаланов выпускают в жидком и твердом виде.

Канегра. Корни многолетнего травянистого растения *Rumex hymenosepalus*, растущего в Мексике, южных штатах Северной Америки и в Италии. Средний состав воздушносухого корня следующий: таннидов — 27—35%, нетаннидов — 9—18%, сахаров — 6—7%.

Таннид обладает способностью быстро диффундировать в голые. Применяется канегра при дублении кожи для верха обуви и галантерей.

7. ПРОИЗВОДСТВО ЭКСТРАКТОВ

Первый завод по производству растительных дубильных экстрактов из отечественных дубильных материалов в России был построен в 1902 г. в Киеве. Количество выпускаемого им экстракта не играло какой-либо заметной роли в балансе таннидов, потребляемых кожевенной промышленностью.

В 1919—1920 гг., уже при советской власти, были достроены и пущены в эксплуатацию заводы в Таганроге, Майкопе и Василькове.

Однако действительное развитие дубильноэкстрактовая промышленность получила в годы первой сталинской пятилетки. В 1928 г. был организован трест «Дубитель» по проектированию,

строительству и эксплуатации дубильноэкстрактовых заводов. В короткий срок был построен и пущен в эксплуатацию ряд заводов растительных дубильных экстрактов, что позволило в 1932 г. полностью прекратить импорт иностранных дубильных материалов и экстрактов и в этом отношении освободить нашу страну от иностранной зависимости.

Современный завод растительных дубильных экстрактов представляет собой высокомеханизированное, частично автоматизированное предприятие, оснащенное новейшей техникой и аппаратурой, современными видами внутрицехового и внутризаводского транспорта, включая и пневматический.

Процесс изготовления растительных дубильных экстрактов состоит из трех самостоятельных процессов: а) измельчения дубильного материала, б) экстрагирования из измельченной щепы таннидов и в) упаривания полученных диффузионных соков до консистенции жидкого, твердого или порошкообразного экстракта.

Выполнение всех этих процессов на заводе дубильных экстрактов осуществляется в четырех основных производственных отделениях: 1) рубильном, 2) диффузионном, 3) выпарном и 4) отделении получения сухого экстракта.

Кроме того, на заводе имеется котельная, склады сырья и готовой продукции и другие необходимые заводу вспомогательные отделения и службы.

Склад сырья. Каждый вид дубильного материала должен храниться отдельно в максимально благоприятных условиях, обеспечивающих сохранность таннидов и доброкачественность. Дубовые дрова хранятся открыто на воздухе в штабелях высотой 2 м, а при механической укладке — до 4 м.

Ввиду сезонности заготовки дубильного материала, а иногда и сезонности транспортирования (водный путь), запасы дубильных материалов на складе планируются в некоторые периоды года в размере 4—6-месячной потребности завода. Для дубовых дров такая выдержка на складе приводит к повышению доброкачественности за счет окисления нетаннидов и сбраживания сахаров. Вымывание дождем и выветривание на танниды оказывает незначительное влияние.

Еловое и ивовое корье хранится в сараях, под навесом или в открытых штабелях. Сарая должны быть деревянные, так как в каменных от сырости корье плесневеет, что резко ухудшает свойства получаемого экстракта. Кипы прессованного корья укладывают в сухую погоду в штабель методом кирпичной кладки, с оставлением каналов внутри штабеля для вентиляции. Верхняя часть штабеля, выложенного на открытом месте, прикрывается тесом, горбылем, толем, старым корьем и др. Более гигроскопичное корье ели хуже переносит хранение на открытом воздухе, чем ивовое корье.

Корневые дубильные материалы, плоды и листья должны храниться в сараях.

Большое значение для качества экстракта имеет сортировка дубильных материалов и подбор их в производственные партии [13].

Измельчение. Измельчение дубильных материалов преследует цель увеличить поверхность соприкосновения дубильного материала с водой при экстрагировании таннидов и сократить путь диффузии таннидов в раствор. Основная масса таннидов в древесине расположена вдоль оси ствола в межклеточных ходах, в живых клетках паренхимной ткани и в сердцевинных лучах. В коре танниды расположены преимущественно в вакуолях паренхимы.

Влияние степени измельчения изучалось П. И. Павловичем [14] на Таганрогском заводе, а также лабораторией Шумерлинского завода [15]. При этом было установлено, что с уменьшением размеров стружки количество экстрагированных таннидов увеличивается. Особенно сильно сказывается на увеличении выхода таннидов поперечное измельчение. Однако измельчение дубильного материала не должно превращать его в пылеобразное состояние, так как в применяющихся для экстрагирования аппаратах — стационарных диффузорах — пылеобразно измельченный дубильный материал проходит через фильтры в коммуникацию и засоряет трубопроводы; в результате плохого смачивания и сильного уплотнения пыли в диффузоре нарушается циркуляция жидкости. Для экстрагирования дубильных материалов, образующих при измельчении значительное количество пыли, необходимо применять специальные типы диффузоров с принудительным перемешиванием экстрагируемого материала.

Отработанный дубильный материал — одубина — используется дубильноэкстрактовыми заводами в качестве топлива в котельной. Поэтому весьма важным является конечное содержание в ней влаги. Чем больше степень измельчения дубильного материала, тем больше в одубине содержится воды, что вынуждает перед сжиганием проводить дополнительный отжим избытка влаги под прессом и подсушивание одубины. С точки зрения наилучшего извлечения таннидов, содержащихся в дубильном материале, при экстрагировании в стационарных диффузорах для дубовой древесины оптимальными размерами щепы являются 3—5 мм по длине волокна, а для коры ивы, ели и др. — 2—3 мм.

Достичь такой степени измельчения в один прием обычно не представляется возможным, поэтому на заводах дубильных экстрактов в рубильном отделении устанавливается два типа машин: для первичного и вторичного измельчения.

Для измельчения древесины, коры, корней и плодов необходимы различные типы машин, в особенности для первичного измельчения. Так, для рубки дубовых дров применяются барабанные рубильные станки производства завода имени Артема (РСА, рис. 88):

По наклонному жолобу, установленному под углом 30—45° к горизонтали, балансы древесины направляются к рубильному барабану, выполненному в форме двух усеченных конусов, обращенных друг к другу вершинами. На образующих конусов в щелевидные отверстия вставлены шесть пар ножей в чередующемся

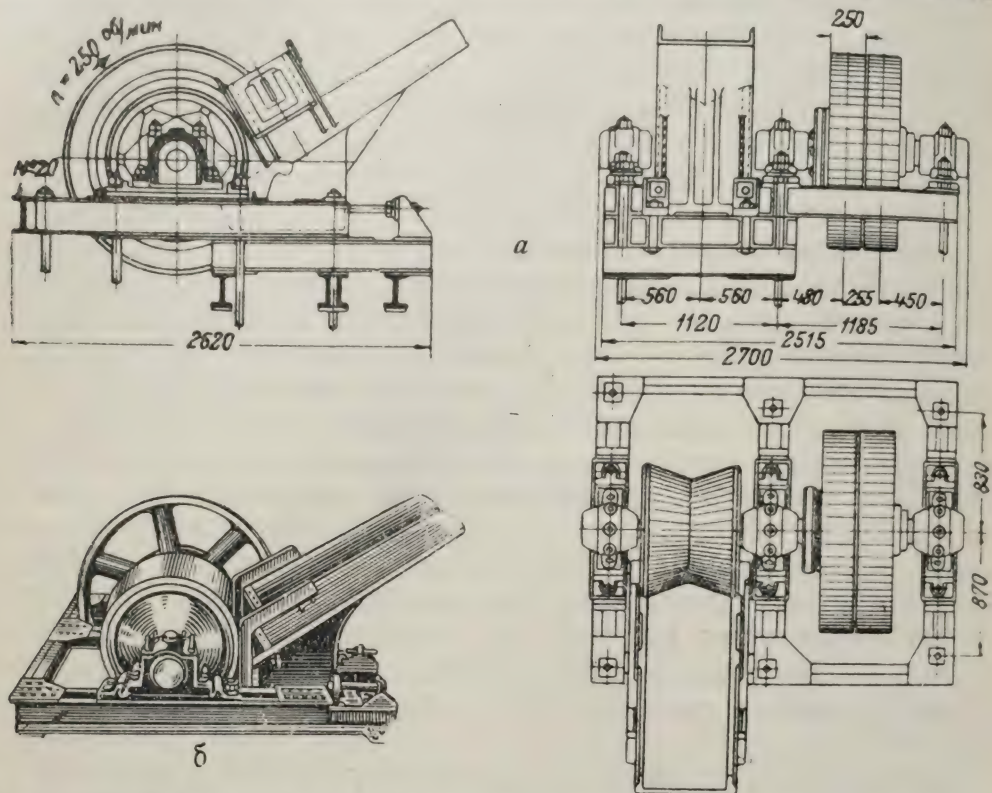


Рис. 88. Рубильный станок для измельчения дубовой древесины (РСА):
а—чертеж; б—общий вид.

порядке: сплошные и фрезерные (рис. 89). Образующаяся крупная, неоднородная по величине щепа перемещается по наклонному жолобу (или другим способом) в машину для вторичного измельчения (КДЕ, рис. 90). В корпусе машины на вращающемся валу насажен ряд круглых дисков, на периферии которых шарнирно закреплены била. При быстром вращении вала с дисками била под действием центробежной силы занимают радиальное положение, как указано на рис. 90, образуя необходимый зазор с колосниками, расположенными в нижней части корпуса. Поступающая для измельчения щепы ударяется билами о колосники и по достижении нужных размеров проваливается в щели между колосниками, откуда пневматическим или иным видом транспорта подается на загрузку в диффузоры. Корье предварительно измельчается на корьерезке (рис. 91).

Вторичное измельчение коры производится на корьедробилках КДА, выполненных по типу КДЕ (рис. 90), но меньших размеров

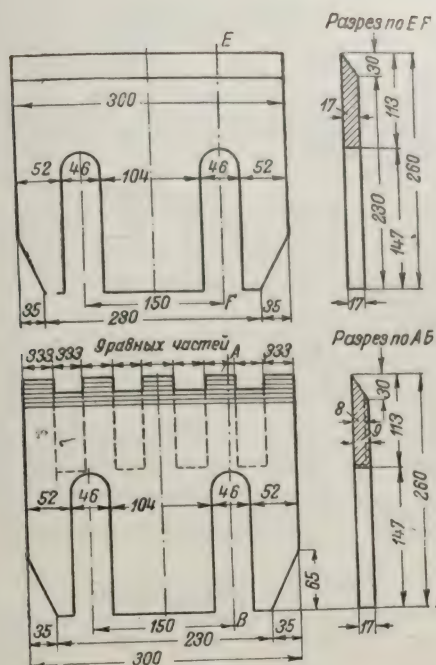


Рис. 89. Гладкие и фрезерные ножи для рубильного станка РСА

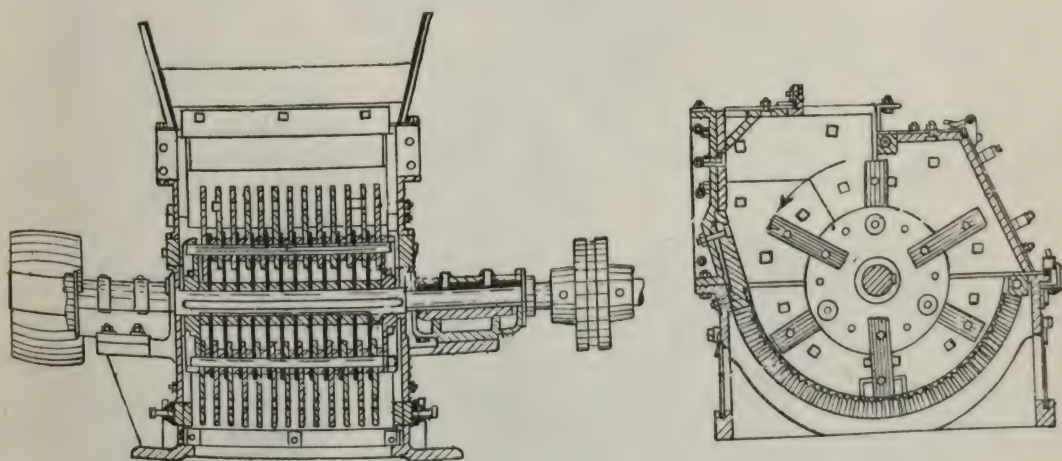


Рис. 90. Машина КДЕ для вторичного измельчения

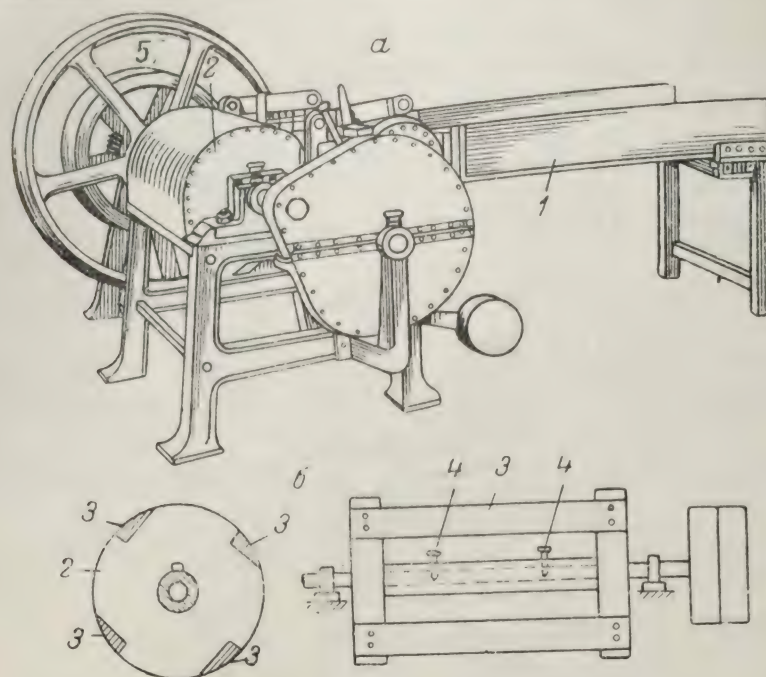


Рис. 91. КОРЬРЕЗКА:

а—общий вид; *б*—барабан; 1—подающий желоб; 2—барабан; 3—ножи; 4—сторонные болты; 5—маховик

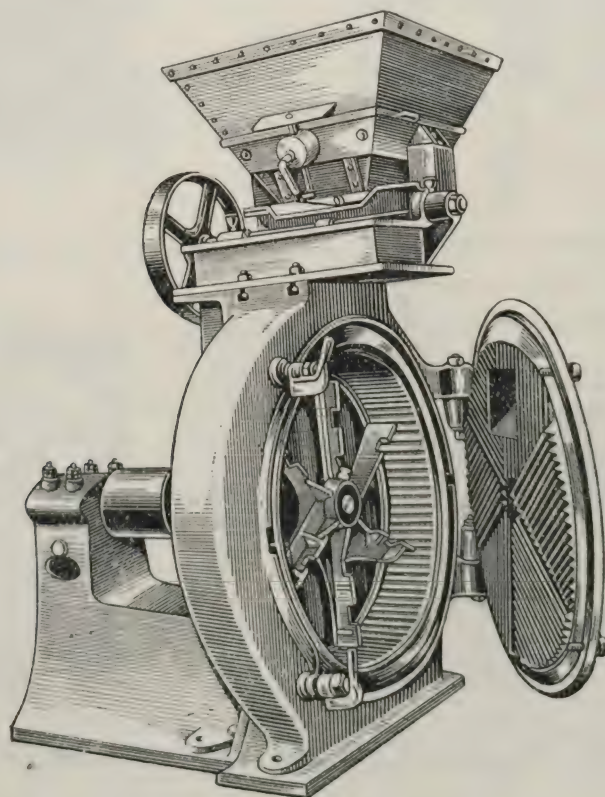


Рис. 92. КОРЬЕДРОБИЛКА КФА

и соответствен
коры могут пр
пригодные од
материалов и
На новом

получить хор
Экстраг

лов осуществ
риал, раство
измельченно
фузии танин
Поэтому на
такие факто
танидов в
количество с

На неко
кожевенных
вянных боч
конструиро
внутри или

Новейшие

тиях, отлич

риала. Обы

работающ

поступает

риалом (х

дов; зате

материало

обогащаяс

попадает

и из него

способ ра

с большей

высокой

(0,8—0,8

По да

тех пор

количест

фузор с

скается

В дальн

Из

ченный

в батар

ности н

что съе

времени

и соответственно меньшей мощности. Для вторичного измельчения коры могут применяться также корьедробилки типа КФА (рис. 92), пригодные одновременно для измельчения корневых дубильных материалов и плодов.

На новом рубильном станке конструкции Селифанова можно получить хорошее измельчение коры в один прием.

Экстрагирование. Извлечение таннидов из дубильных материалов осуществляется за счет проникновения воды в дубильный материал, растворения таннидов, находящихся как на поверхности измельченного материала, так и внутри него, и последующей диффузии таннидов из дубильного материала в окружающую его воду. Поэтому на процесс экстрагирования будут оказывать влияние такие факторы, как степень измельчения материала, концентрация таннидов в окружающей среде, температура, продолжительность, количество снятых соков, качество воды и др. [4, 13].

На некоторых заводах дубильных экстрактов и на соковарках кожевенных заводов диффузоры выполнены в виде огромных деревянных бочек, реже встречаются медные. На восстановленных и реконструированных заводах диффузоры железные, с облицовкой внутри или преимущественно из нержавеющей стали (рис. 93). Новейшие конструкции диффузоров, устанавливаемых на предприятиях, отличаются принудительным перемещением дубильного материала. Обычно диффузоры соединены по несколько штук в батареи, работающие единой системой по принципу противотока, т. е. вода поступает в диффузор с наиболее отработанным дубильным материалом (хвостовой), содержащим наименьшее количество таннидов; затем, постепенно проходя через диффузоры с дубильным материалом, содержащим все возрастающее количество таннидов, и обогащаясь таннидами, вода в виде диффузионного сока, наконец, попадает в диффузор со свежим дубильным материалом (головной) и из него уже выходит в сборники диффузионного сока. Такой способ работы позволяет получить наименьшее количество соков с большей концентрацией таннидов, а также достигнуть достаточно высокой степени извлечения таннидов из дубильного материала (0,8—0,85).

Подача воды и съем сока осуществляются непрерывно, до тех пор пока через дубильный материал не пройдет определенное количество жидкости, регламентированное методикой. Через диффузор с отработанной одубиной, отключенный от батареи, пропускается чистая вода — промой, спускаемая в специальный бассейн. В дальнейшем промой служит для питания хвостового диффузора.

Из диффузора выгружают одубину и вновь загружают измельченный дубильный материал, после чего диффузор включают в батарею. Раньше применялся прерывный способ, в особенности на открытых деревянных диффузорах, заключающийся в том, что съем сока производится периодически после определенного времени выдерживания соков в диффузоре.

На головном и хвостовом диффузоре поддерживается разная температура. Так как таннины термически мало устойчивы, то на головном диффузоре со свежим дубильным материалом, содер-

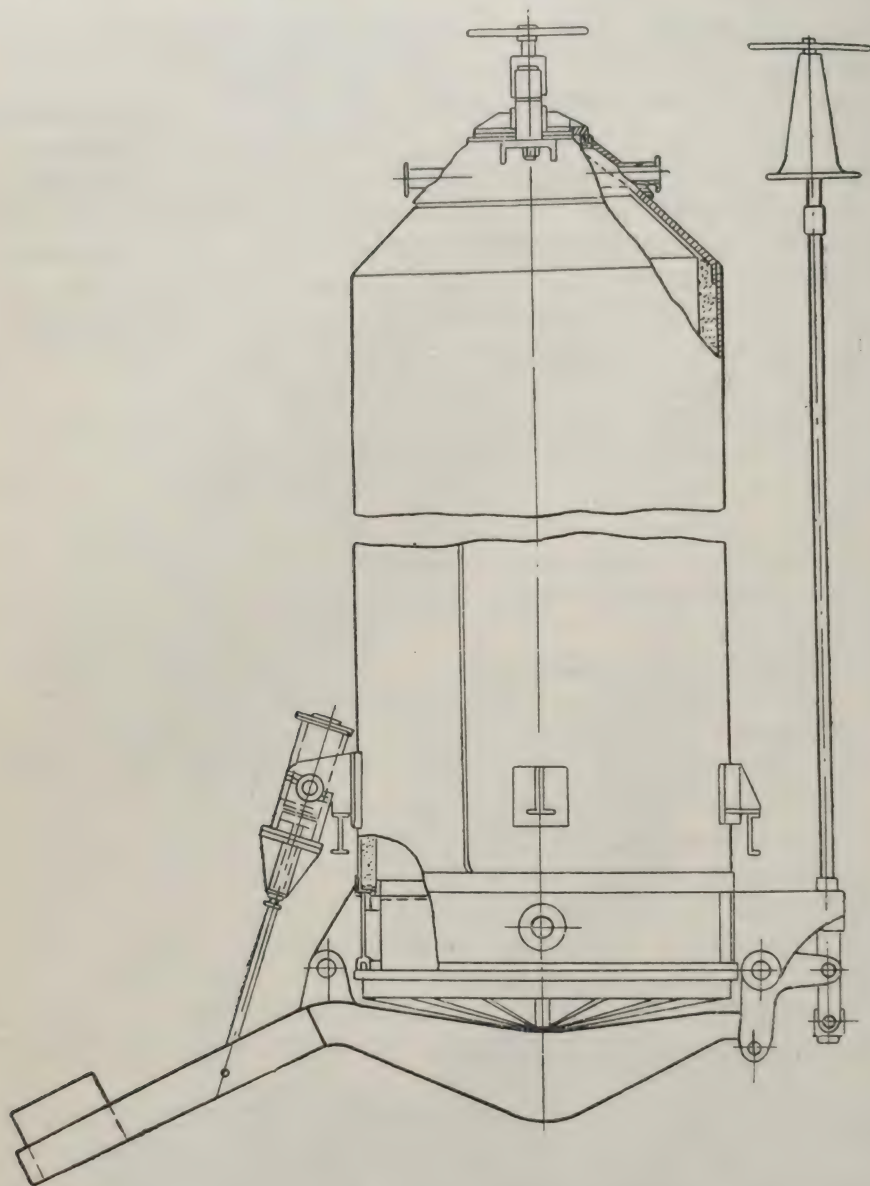


Рис. 93. Диффузор металлический

жащим значительное количество таннидов, поддерживается более низкая температура, а на хвостовом диффузоре с истощенным дубильным материалом — более высокая. Для различных дубильных материалов подбираются индивидуальные режимы экстрагирования. Так, например, при экстрагировании древесины дуба наибольший выход таннидов получается при температуре на головном диффузоре 75—85°, на хвостовом диффузоре 120°, в промежуточ-

ных диффузо
и 120° [9]; пр
105—110°; дл
ния таннидов
получения
экстрагирова
считая от хв

Основны
диффузоров,
сырья, прин
чество снять
концентраци
на 1 м³ емк

Очистка
может пров
ждения тан
вания [10]
фитировани
ного упари
ство танни
за счет не
экстрактов
фитировани

Выпар
ности, дол
Жидкие э
ков в мно
ных конст
встречающ
выпарных
камерой,

Дифф
состоящи
На перво
соответст
пусе — 0.

При
до 175—
экстракт
а дальне
получени
щей пле

Жи
16—21 %
вается
ном зав
в основ

ных диффузорах температура распределена равномерно между 85 и 120° [9]; при экстрагировании коры ели соответственно 75° и 105—110°; для ивовой коры 70—100°. Для более полного извлечения таннидов из корьевых дубильных материалов, а также с целью получения меньшего количества нерастворимых в экстракте при экстрагировании применяют добавку сульфита во второй диффузор, считая от хвоста.

Основными показателями, характеризующими работу батареи диффузоров, являются: коэффициент использования таннидов сырья, принятый на стационарных диффузорах равным 85%, количество снятых соков и их плотность (соответствующая определенной концентрации таннидов) и количество выработанных таннидов на 1 м³ емкости диффузора в единицу времени.

Очистка и облагораживание диффузионных соков и экстрактов может проводиться путем: а) отстаивания нерастворимых, б) осаждения таннидов с последующей регенерацией их и в) сульфитирования [10]. Наиболее распространенным способом является сульфитирование экстрактов, проводимое обычно после предварительного упаривания, так как при этом теряется наименьшее количество таннидов и в некоторых случаях даже имеет место прирост за счет нерастворимых и других веществ. В 1951 г. дубильно-экстрактовая промышленность СССР перешла на выпуск в сульфитированном виде всех корьевых экстрактов.

Выпаривание. Диффузионные соки, в зависимости от потребности, должны быть превращены в жидкий или твердый экстракт. Жидкие экстракты получают путем упаривания диффузионных соков в многокорпусных вертикальных выпарных аппаратах различных конструкций, работающих под разрежением. Наиболее часто встречающиеся в дубильно-экстрактовой промышленности типы выпарных аппаратов следующие: а) с внутренней нагревательной камерой, б) с выносной нагревательной камерой и в) пленочные [15].

Диффузионные соки выпариваются в выпарных установках, состоящих из 3—4 корпусов. Режим выпаривания обычно такой. На первом корпусе в соковом пространстве давление 1,6 ата, что соответствует температуре кипения сока 115°; в последнем корпусе — 0,2 ата, соответственно температура кипения 64°.

При выпуске экстракта в жидком виде выпаривание ведется до 175—220° Бр. Для выпуска экстракта в твердом виде плотность экстракта в вакуум-выпарных аппаратах доводят до 80—130° Бр, а дальнейшее выпаривание ведут под давлением в аппаратах для получения сухого экстракта, работающих по принципу вращающейся пленки.

Жидкий экстракт упаривается в этих аппаратах до влажности 16—21% и в горячем или слегка охлажденном состоянии сливается в тару, где и застывает в монолитную глыбу. На кожевенном заводе этот вид экстракта, как правило, прежде чем поступить в основное производство, должен быть разварен до жидкого состоя-

ния. Значительно больший интерес для кожевников представляет получение твердого экстракта в виде порошка или мелких чешуек. Порошкообразный или чешуйчатый экстракт содержит 5—8% влаги, имеет несколько более высокую доброкачественность и легко растворяется даже в холодной воде, что делает возможным его применение без предварительного разваривания. Для получения порошкообразных экстрактов применяются распылительные сушилки, действующие по принципу распыления струи экстракта, падающей на быстро вращающийся диск с последующим высушиванием мельчайших брызг в токе горячего воздуха. В некоторых сушильных камерах распыление струи экстракта осуществляется форсункой.

Чешуйчатый экстракт получается в барабанных вакуум-сушилках. В камере, находящейся под разрежением, в корыте с жидким экстрактом вращается обогреваемый изнутри барабан. Тонкий слой жидкого экстракта быстро высыхает и соскабливается с противоположной стороны скребком в виде чешуек, удаляемых из камеры шнеком.

ИСКУССТВЕННЫЕ ДУБИТЕЛИ

Органические искусственные дубящие вещества получают путем более или менее сложной химической переработки пригодного для этой цели сырья.

Искусственные дубители, при производстве которых исходные органические соединения известного или неизвестного строения, или их технические смеси синтезируются в более сложные вещества, называются синтетическими дубящими веществами, или синтанами.

Создание полноценных искусственных дубителей является важной народнохозяйственной задачей, позволяющей сократить или полностью прекратить переработку на экстракты ценной дубовой древесины, расширить ассортимент дубителей для кожи, улучшить качество и интенсифицировать процесс выделки кожи.

Производство искусственных дубителей в СССР началось с 1923 г. Начало было положено работами Н. И. Егоркина. Искусственные дубители из ароматических углеводов и фенолов были получены в 1924 г. под руководством Н. П. Костина. С 1928 г. активное участие в развитии производства искусственных дубителей стали принимать ЦНИКП и Харьковский филиал Украинского научно-исследовательского института кожевенной промышленности (УкрНИКП), в стенах которых были разработаны современные методы синтеза искусственных дубителей.

Несмотря на сравнительно небольшой отрезок времени, советскими учеными проделана огромная работа по синтезу и изучению свойств самых разнообразных искусственных дубителей, нашедших широкое применение в кожевенной промышленности.

За границей искусственные дубители сплошь и рядом служат в качестве второстепенных суррогатов полноценных дубителей, так как более широкому применению их препятствуют экономические соображения и консерватизм рынка. Вследствие хищнического уничтожения природных богатств колониальных и зависимых стран растительные дубители примерно в два раза дешевле, чем синтетические. И несмотря на ряд ценных преимуществ, некоторые заводчики вынуждены применять синтанов в тайне, боясь отпугнуть потребителя [16].

В СССР развитие производства и применения синтанов проходит на совершенно иной основе. Внедрение синтанов в производство кожи знаменует новый этап в развитии кожевенной промышленности. Синтанов явились одним из важнейших факторов, благодаря которому удалось в кратчайший срок отказаться от длительных методов дубления в стационарной аппаратуре и значительно ускорить процесс дубления во вращающейся аппаратуре на концентрированных соках; синтанов позволили стандартизировать режим, уточнить контроль производства кожи, расширить применение елового экстракта и добиться постоянства качества продукции.

Отличительной особенностью синтанов является возможность регулирования их кожевенно-технологических свойств применительно к требованиям производства (в значительно больших пределах, чем у растительных дубителей). Используя растительные экстракты, кожевенная промышленность должна к ним приспосабливаться, будучи лишена возможности в какой-либо мере изменить свойства растительных таннидов, обусловленные природой, в то время как необходимые технологические свойства синтанов могут быть учтены при синтезе их.

В СССР большинство синтанов дешевле растительных экстрактов.

Советские ученые и исследователи Я. П. Беркман, Г. А. Арбузов, П. С. Коноваленко с сотрудниками, М. И. Хадык, работавшие в области синтеза искусственных дубителей, создали ряд весьма ценных, высококачественных синтанов, удовлетворяющих вышеуказанным требованиям.

Различные типы искусственных дубителей отличаются друг от друга по характеру использованного сырья, химическому составу или строению и кожевенно-технологическим свойствам.

В соответствии с этим был предложен ряд классификаций искусственных дубителей на группы, учитывающий вышеуказанные отличия их [1, 17, 18, 19].

По исходному сырью искусственные дубители могут быть разделены на следующие группы:

1. Искусственные дубители из каменного угля, бурого угля, торфа.
2. Искусственные дубители из отходов от очистки нефти или из отдельных фракций ее.

3. Искусственные дубители из продуктов пирогенетического разложения ископаемого органического сырья (каменноугольная, буроугольная, торфяная смола или отдельные фракции смолы, продукты, получаемые при газификации сланцев, подсмольные воды и т. п.).

4. Искусственные дубители из индивидуальных органических соединений, преимущественно из ароматических или гетероциклических.

5. Искусственные дубители из отходов щелоков, полученных при производстве целлюлозы.

6. Искусственные дубители, полученные из сырья нескольких вышеуказанных групп.

Эта классификация, отражающая главным образом экономическую сторону производства искусственных дубителей, имеет для кожевников очень небольшое значение, так как сырье, из которого получено искусственное дубящее вещество, недостаточно определяет его кожевенно-технологические свойства.

Классификация по химическому составу и строению молекул искусственных дубящих веществ основана преимущественно на наличии или отсутствии типичных функциональных групп.

1. Простые ароматические соединения, большей частью ароматические сульфокислоты.

2. Сложные кислоты углеводов, ядра которых соединены:
- а) углеродными мостиками,
 - б) другими группами.

3. Сульфокислоты фенола или смешанные продукты из соединений фенольного характера и сульфокислот ароматических углеводов, ядра которых соединены:

- а) углеродными мостиками,
- б) группами, содержащими азот,
- в) группами, содержащими серу.

4. Соединения, не содержащие сульфогруппы, — многоатомные фенолы.

5. Искусственные дубители на базе лигносульфоновых кислот отходов щелоков сульфитцеллюлозного производства.

6. Синтаны, представляющие собой соединения лигносульфоновых кислот с ароматическими соединениями преимущественно фенольного характера.

7. Искусственные дубители неопределенного состава из различного сырья.

Эта классификация, имеющая большое значение для химиков, занимающихся синтезом, на начальной стадии развития производства искусственных дубителей могла удовлетворять и кожевников, так как число представителей в каждой группе, обусловленных определенными кожевенно-технологическими свойствами, было ограничено. В последние годы, в связи с разработкой большого

количества нов
к одной и той
существенным
подразделени
химического
практиков-кож
Классифи
не дают возм
ния отдельн
цесса дублен
сказать ожи
побудило соз
статки.

Я. П. Бер
в зависимости
ими кожа. В
циент дуб

Все иску
лят на три гр

Легки
ния в голье,
тельных дуб
до 30%, пл
плоская, част
синтаны непр
преимуществ
10—20% п
осадки.

Пром
от 30 до 55
ния свойст
экстрактами
дать им ви
терейной ко

Тя же
ния различ
дов растит
с заменой
дубности в
чающиеся
которых сл

В даль
сификацию
технологич
способн
ман поним
(см. стр. 1

количества новых марок искусственных дубителей, относящихся к одной и той же группе по химическому составу, но обладающих существенными отличиями в кожевенно-технологических свойствах, подразделение искусственных дубителей на группы по признаку химического строения и состава все меньше стало интересовать практиков-кожевников.

Классификации по сырьевому признаку и химическому составу не дают возможности заранее определить направление использования отдельных искусственных дубителей, учесть особенности процесса дубления, связанные с данной маркой дубителя, и предсказать ожидаемый кожевенно-технологический эффект. Это побудило создать классификацию, устраняющую указанные недостатки.

Я. П. Беркман предложил подразделить дубящие вещества в зависимости от того, какие свойства приобретает выдубленная ими кожа. В основу оценки этих свойств был положен коэффициент дубности.

Все искусственные дубящие вещества, по Я. П. Беркману, делят на три группы:

Легкие — характеризуются большой скоростью проникновения в голые, пептизирующим действием на нерастворимые растительных дубильных экстрактов, дают коэффициент дубности от 20 до 30%, плохо формируют волокна кожи, которая получается плоская, часто ломкая. Для самостоятельного дубления легкие синтаны непригодны, применяются в смеси с другими дубителями преимущественно растительного происхождения в количестве 10—20% по танидам в качестве веществ, пептизирующих осадки.

Промежуточные — дают кожи с коэффициентом дубности от 30 до 55%. Применяются в небольших количествах для улучшения свойств лицевого слоя кожи при дублении растительными экстрактами, для додубки кож хромового дубления с целью придать им вид и свойства красnodубной кожи и для дубления галантерейной кожи.

Тяжелые — могут применяться для самостоятельного дубления различных типов кож, с полной заменой для этой цели танидов растительного происхождения или в комбинации с ними с заменой не менее 50% растительных танидов. Коэффициент дубности выделанных кож — выше 55%, кожи — полные, не отличающиеся по свойствам от кож, выдубленных танидами, а в некоторых случаях даже превосходящие их.

В дальнейшем Я. П. Беркман [19] усовершенствовал эту классификацию, введя в качестве одного из показателей кожевенно-технологических свойств дубящих веществ формирующую способность их. Под формирующей способностью Я. П. Беркман понимает выведенный им показатель объемного выхода кожи (см. стр. 187).

Для формирующей способности, так же как и для наполняющей, определяемой коэффициентом дубности, устанавливают три градации:

Формирующая способность Объемный выход в %		Наполняющая способность Коэффициент дубности в %	
Ф/1	До 200	Н/1	До 30
Ф/2	От 200 до 300	Н/2	От 30 до 55
Ф/3	Св. 300	Н/3	Св. 55

Сочетание этих показателей может привести к разделению дубителей для кожи на девять групп, отвечающих определенным кожевенно-технологическим свойствам.

В табл. 54 показано распределение дубителей по группам в зависимости от их формирующей и наполняющей способности.

Таблица 54

Ф/1—Н/1	Ф/2—Н/1	Ф/3—Н/1
Сульфокислоты ароматических углеводов, формальдегид	Хромовые соли, хром-синтетические дубители типа солей ароматических сульфокислот (бестаны)	Дубителей, соответствующих данной группе, нет
Ф/1—Н/2	Ф/2—Н/2	Ф/3—Н/2
Сульфитцеллюлозные экстракты	Сульфофенольные с низкой органической нагрузкой на сульфогруппу, углеводородные сульфосинтаны, облагороженные небольшим количеством фенолальдегидной смолы	Сульфофенольные, со средней нагрузкой на сульфогруппу, нафталиновые, облагороженные диоксидифенилсульфом и др.
Ф/1—Н/3	Ф/2—Н/3	Ф/3—Н/3
Дубителей, соответствующих данной группе, нет	Фенолальдегидные или полиоксибензолальдегидные смолы, пентизированные сульфолигниновыми кислотами (лигно-фенольные синтаны)	Растительные таннины, полифенольные синтаны типа „резотан“, сульфофенольные с высокой органической нагрузкой на сульфогруппу

Вышеприведенная классификация позволяет учитывать при составлении букетов дубителей особенности формирующей и наполняющей способности каждого дубителя в соответствии с требованиями, предъявляемыми к данному типу кожи.



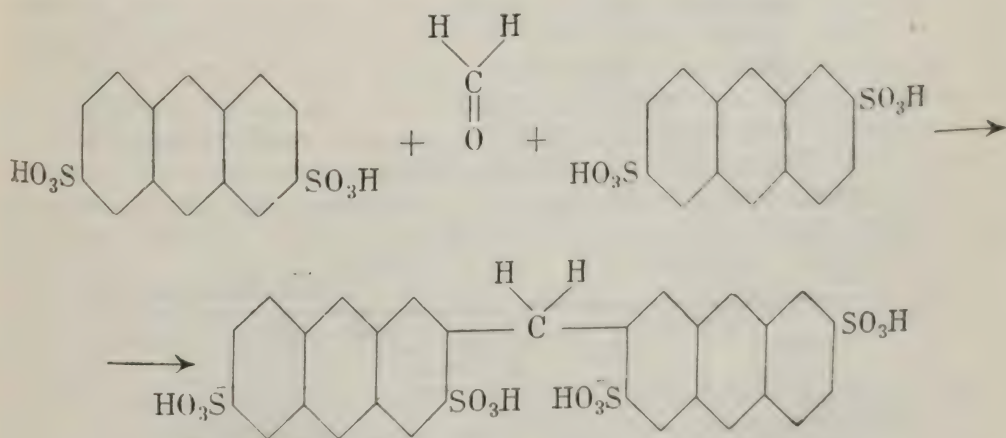
Конд
трализац
Вып
ными п

К группе Ф/1 — Н/1 относятся синтаны АН и АК, представляющие собой сульфокислоты ароматических углеводородов. Сырьем служит сырой антрацен или смесь фугованного антрацена с антраценовым маслом, содержащие кроме антрацена карбазол, фенантрен и другие ароматические углеводороды. Схема процесса производства синтана АН (антраценового неконденсированного) заключается в плавлении сырья, сопровождаемом в случае необходимости сушкой при температуре 110—115°, с последующим охлаждением и сульфированием. В результате сульфирования образуются α - и β -моно- и дисульфокислоты антрацена [1], преимущественно последние, а также сульфокислоты других ароматических углеводородов (сульфомасса). Растворимость сульфомассы достигается при расходе серной кислоты не менее моля на моль углеводорода.

Для сульфирования может быть использована концентрированная серная кислота или олеум. Последний предпочтительнее, так как процесс можно проводить при более низкой температуре, с меньшим количеством моногидрата. В результате кислотность готовой сульфомассы получается меньше и, следовательно, при последующей нейтрализации требуется меньше нейтрализующих реагентов, в готовом продукте получается меньше золы, нетанидов, повышается доброкачественность синтана.

Снижение зольности может быть достигнуто также за счет снижения расхода серной кислоты в случае, если сульфирование ведется при разведении [20].

Производство синтана АК (антраценового конденсированного) отличается от производства АН тем, что полученная сульфомасса антрацена подвергается конденсации с формальдегидом. Реакция протекает по следующей схеме:



Конденсированный продукт подвергается также частичной нейтрализации.

Выпускаемый синтан АН характеризуется следующими основными показателями (средние): влажность — 28%, содержание

таннидов — 40,2%, зола — 40,3%. Тот же синтан, выработанный на олеуме, имеет несколько лучшие показатели: влажность — 26,7%, содержание таннидов — 42,4%, зольность — 37%.

Синтаны этого типа ускоряют процесс дубления растительными таннидами, а также обладают сильно выраженной способностью растворять нерастворимые в растительных экстрактах, поэтому они используются главным образом при разварке (особенно дубового) экстрактов вместо ранее применявшихся сульфита и бисульфита.

Улучшение свойств синтана АК за счет последующего окисления его хромпиком (бестан АС) [21] не получило распространения, так как хромовые соли, являясь вполне удовлетворительным дубителем, при самостоятельном применении их предоставляют большие возможности комбинирования и лучшего использования.

Одним из первых синтанов, выработанных на базе фенолов, явился синтан Ф2К (фенольной двойной конденсации). Фенол конденсировался с формальдегидом; полученный продукт сульфировался серной кислотой и вновь конденсировался с формальдегидом. Ф2К по своим свойствам относился к промежуточным синтанам или к группе Ф/2 — Н/2. Благодаря равномерному прокрашу лицевой слой кожи, дубленой Ф2К, сохраняет присущую ему нежность. В комбинации с дубовым и еловым экстрактами синтан Ф2К может использоваться для выделки любой верхней или галантерейной кожи светлой натуральной окраски, похожей на кожу растительного дубления.

Дальнейшим развитием фенольных синтанов явились марки ФТ-50, ФБ-50 и АФ, относящиеся к группе Ф/3 — Н/2, разработанные Я. П. Беркманом и П. С. Коноваленко. Производство ФТ-50 и АФ осуществлялось по схеме синтана Ф2К. Существенным отличием является меньший расход серной кислоты в процессе сульфирования. Было установлено, что чем меньше относительное количество серной кислоты в фенольной смоле или, иначе говоря, чем большая органическая нагрузка приходится на одну сульфогруппу, тем лучшими кожевенно-технологическими свойствами обладает синтан. Я. П. Беркманом установлена зависимость между расходом серной кислоты при сульфировании и кожевенно-технологическими свойствами синтанов, показанная в табл. 55.

Таблица 55

Марка синтана	Добро-качественность	Пола яловки	
		объемный выход R_v	коэффициент дубности КД
ФТ-90* (Ф2К)	49,5	220	34
ФТ-50	65,9	301	56
ФТ-40	79,0	322	60
ФТ-30	84,6	378	87

* Количество серной кислоты в % от веса фенолальдегидной смолы.

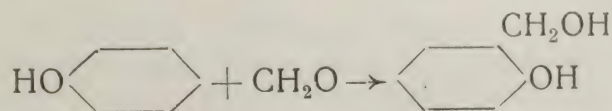
Последний синтан, ФТ-30, смело может быть отнесен по своим свойствам к высшей группе классификации Ф/3 — Н/3, т. е. приравнен к лучшим растительным таннидам.

Весьма важным фактором, влияющим на свойства синтана, являются условия катализа процесса конденсации. Специальных исследований влияния характера катализатора в процессе конденсации с формальдегидом на свойства синтанов нет. Однако в производстве пластмасс этот вопрос значительно более изучен. Так, при кислотном катализаторе конденсация фенола протекает по схеме образования диоксидифенилметана.

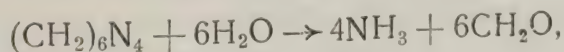


Смолы этого типа легко сульфировются, образуя хорошо растворимые в воде продукты.

Конденсация в щелочной среде проходит иначе, часть формальдегида расходуется на образование ортооксибензилового спирта:



В этом случае смолы сульфировются труднее, а иногда и совсем не сульфировются. Применение для первичной конденсации фенола вместо формальдегида уротропина, разлагающегося по схеме:

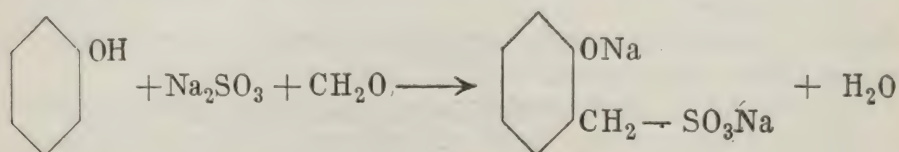


имеет то преимущество, что смола получается почти безводной, сам уротропин не имеет вредного запаха, не содержит ионов железа, дающих потемнение кожи при комбинировании синтанов с растительными таннидами, удобен в хранении, транспортировке и применении. Однако, как и в случае конденсации с формальдегидом в щелочной среде, в последующем сульфировании требуется значительно больший расход серной кислоты, что приводит к образованию синтанов с большей зольностью и меньшей доброкачественностью.

Не менее важен процесс нейтрализации, проводимый с целью понижения кислотности синтана, чтобы сделать его безвредным для кожи в процессе дубления. Нейтрализуя избыток серной кислоты, мы одновременно нейтрализуем часть (иногда около половины) дубящей сульфокислоты, переводя ее в недубящую соль. В зависимости от катиона соль сульфокислоты при гидролизе может вновь приобретать большие или меньшие дубящие свойства. Установлено,

что магниевые соли сульфокислот и некоторые другие, в отличие от натриевых солей, обладают значительно большим дубящим эффектом. Синтан АФ, нейтрализованный магнезитом, содержит на 25—30% дубящих больше, чем в случае нейтрализации натриевой щелочью. Однако методика нейтрализации магнезитом требует уточнения, так как имеют место случаи образования избыточного количества нерастворимых [22].

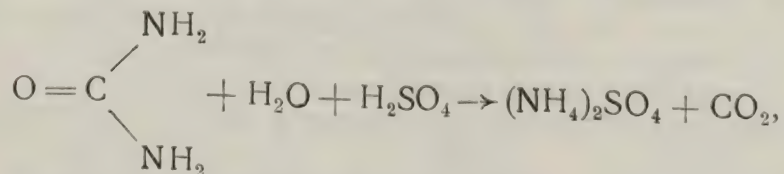
Синтаны марки ФБ представляют собой конденсированные сульфокислоты производных фенола с сульфогруппой в боковой цепи. Для введения сульфогруппы применяют вместо серной кислоты сульфит натрия одновременно с формалином. При этом одновременно идут два процесса: а) конденсация фенола с формальдегидом и б) вхождение в ядро метиленсульфокислой группы. Последняя реакция протекает по следующей схеме:



Синтаны ФБ дубят в кислой среде при pH 2,5—3,5. При желании можно дубить без пикеля и хромовой подготовки. Кожа светлая, достаточно гигротермически устойчивая.

По данным А. Н. Михайлова и С. М. Бреслер [18], синтаны, содержащие сульфогруппу в ароматическом ядре, являются более сильными кислотами, чем синтаны с сульфогруппой в боковой цепи. Поэтому схема синтеза с применением сульфитирования более предпочтительна, чем синтез через сульфирование.

А. Ф. Пищулина, П. С. Коноваленко и М. И. Хадык [23] разработали способ производства синтана ММ из кристаллического фенола и метиленмочевины, являющейся отходом производства. Метиленмочевина в кислой среде, разлагаясь, образует мочевины и формальдегид, используемый для конденсации. Последующее разложение мочевины в кислой среде происходит при поглощении воды по схеме:



что дает возможность получить почти безводную смолу; в результате отпадает необходимость сушить смолу перед сульфированием.

Конденсация с метиленмочевиной в отличие от формалина может происходить при более высокой температуре, что приводит к увеличению выхода дубящих и, следовательно, к более полному использованию фенола (выход танидов в % от фенола 135—145).

Показатели кожи, выдубленной синтаном ММ, — на уровне показателей, достигаемых при дублении растительными танидами.

Я. П. Беркманом было предложено облагораживать фенолформальдегидной смолой синтаны типа сульфокислот ароматических углеводов по схеме: синтан АК смешивался с фенолформальдегидной смолой, смесь конденсировалась с формальдегидом. Полученный синтан, например АК/О-100 (АК — облагороженный стопроцентным расходом фенолформальдегидной смолы от веса дубящих синтана АК), давал коэффициент дубности, равный 55%, и объемный выход около 300; кожа имела неполную гигротермическую устойчивость, необходима была хромовая подготовка и комбинирование с растительными экстрактами, т. е. АК/О-100 являлся промежуточным синтаном. Облагораживание меньшим количеством фенолформальдегидной смолы давало более низкие результаты. Это показало нецелесообразность расходования чистого фенола по данному направлению.

Большой интерес представила работа Г. А. Арбузова, П. С. Коноваленко и А. Ф. Пищулиной по получению синтана, не содержащего сульфогрупп, по строению и свойствам подобного растительным танидам [23]. Им удалось, в результате конденсации резорцина с ацетальдегидом, получить синтан «резотан», по своим кожевенно-технологическим свойствам превосходящий лучшие растительные таниды.

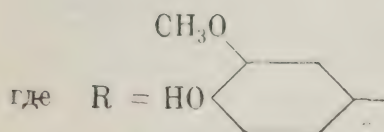
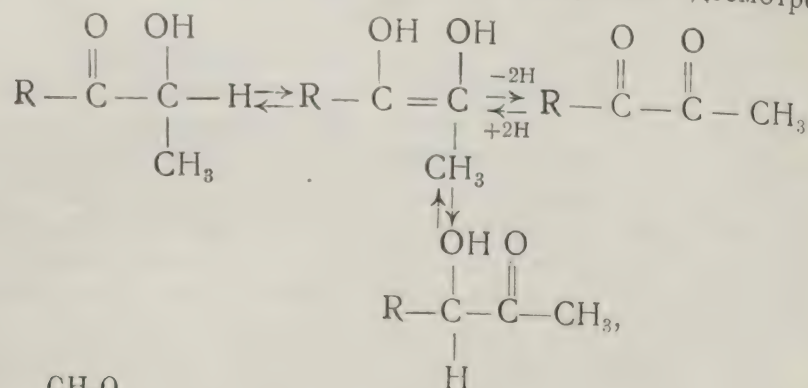
* * *

Параллельно с разработкой синтанов на базе различных видов сырья, содержащего ароматические углеводороды, фенолы и их производные, большое значение для развития искусственных дубителей стали играть отходы бумажно-целлюлозной промышленности.

При получении целлюлозы по сульфитному способу измельченную еловую древесину обрабатывают при высокой температуре и давлении в варочных котлах в растворе бисульфита кальция и магния в присутствии сернистой кислоты. В процессе варки из древесины в раствор переходят экстрактивные вещества, продукты гидролиза целлюлозы и лигнин в виде сульфолигнинных кислот и их солей. По окончании процесса в варочных котлах раствор, которым производилась обработка древесины, сливают в виде отхода — сульфитцеллюлозного щелока. На 1 т сульфитной целлюлозы получается 4—5 м³ щелока, плотностью 35—42° Бр.

Известно, что лигнин состоит из замещенных ядер бензола, т. е., в отличие от целлюлозы, имеет ароматическую природу. Бензольное ядро содержит алифатическую цепочку, метоксильную группу и, возможно, гидроксильную группу. Предполагают [24], что структурной единицей лигнина является конифериловый альдегид и его таутомерные формы. Это подтверждается тем, что в продуктах, выделенных из лигнина при помощи этанолиза, наблюдается

дисмутация, идущая равновесно с перемещением атомов водорода. В результате имеет место образование следующих десмотропов:



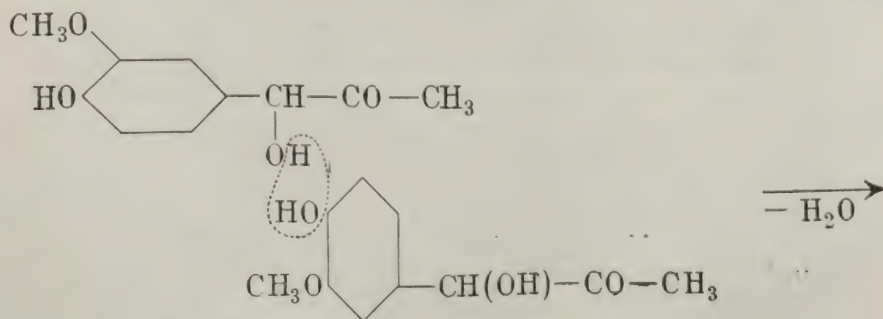
Поскольку предполагается, что в дыхательных процессах растений имеют место изменения, указанные в данной схеме (система переносчиков водорода), следует предположить, что лигнин не представляет собой какого-либо индивидуального вещества, а является смесью конденсированных продуктов десмотропии.

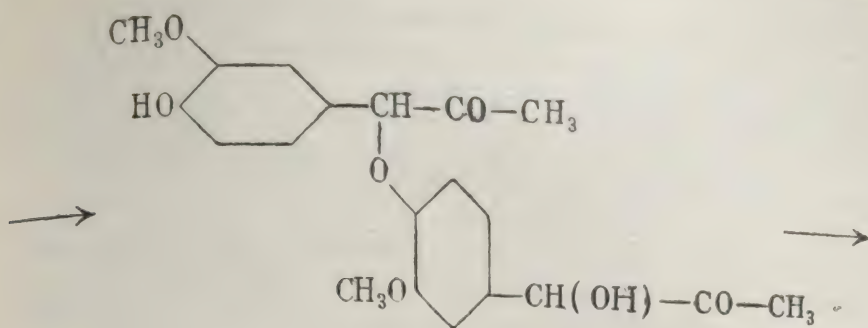
Величина молекулы лигнина, его структура, с точки зрения взаимной связи между отдельными структурными элементами, и природа связи до настоящего времени не выяснены.

Большинство исследователей считают, что лигнин в древесине отличается от лигнина, изолированного из древесины. Первый более реакционноспособен и лабилен.

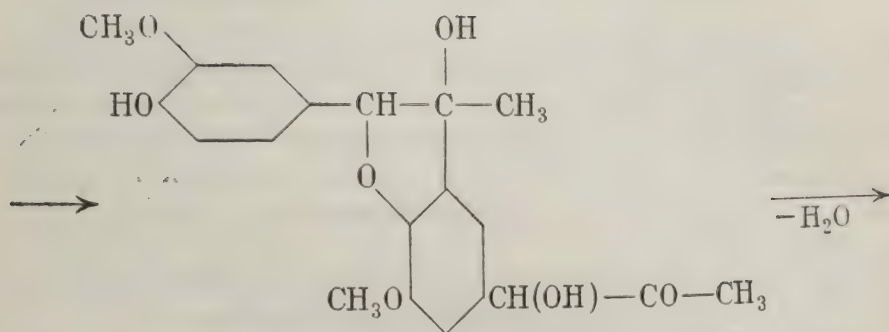
В самой древесине лигнин также неоднороден. Молодые ткани растения содержат растворимый лигнин, в отличие от нерастворимого лигнина сформировавшихся тканей. В процессе роста дерева

происходит конденсация с образованием новых $\text{C}-\text{C}$ связей. В этой конденсации главную роль играет боковая цепь. Например:

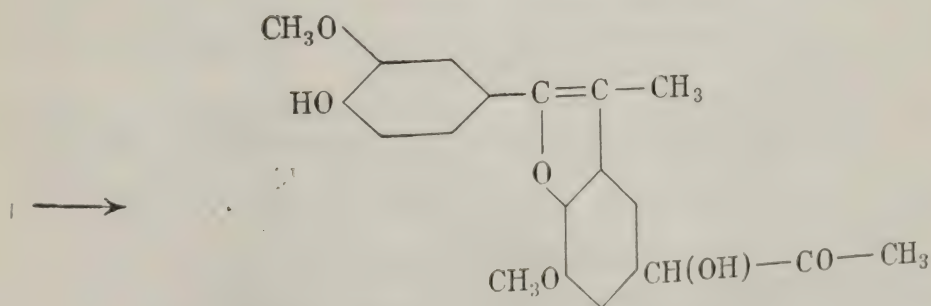




Часть цепи молекулы несформировавшегося лигнина.



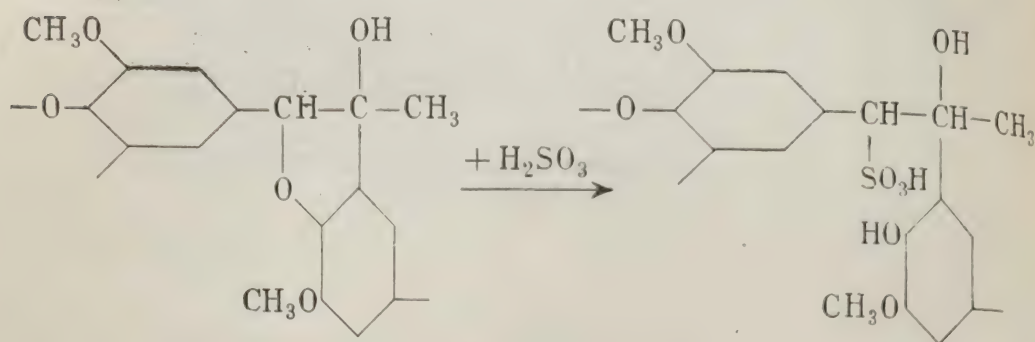
Продукт конденсации фенолальдегидного типа



Образуется бензофурановое кольцо (в случае другого десмотрона может образоваться также бензопириновое кольцо).

При дальнейшей полимеризации по месту двойной связи образуются разветвленные нерастворимые, неплавкие продукты, разрушающиеся при гниении древесины.

Превращение лигнина в растворимую в воде сульфолигниновую кислоту происходит по следующей примерной схеме:



Из схемы видно, что в исходном лигнине отсутствует фенольный гидроксил. Реагируя с лигнином, сернистая кислота разрывает в ряде звеньев фурановые кольца лигнина с образованием фенольных гидроксильных групп и присоединением сульфогруппы к жирной боковой цепи. Образованная сульфолигниновая кислота обладает дубящими свойствами.

Большинство качественных реакций на растительные таниды не характерны для сульфитцеллюлозных дубящих.

Растворы желатины дают с сульфитцеллюлозными дубящими муть, но эта реакция для растительных танидов более характерна. Соли железа дают грязножелтое или темнозеленое окрашивание, бромная вода осадка не дает, формальдегид в присутствии соляной кислоты не образует осадков и т. д.

Характерной реакцией для сульфитцеллюлозных дубящих является реакция с анилином в присутствии соляной кислоты [25]. По образованию помутнения или хлопьевидного осадка можно обнаружить присутствие даже 1% сульфитцеллюлозного экстракта, примешанного к растительным экстрактам.

Также характерной реакцией является реакция с цинхонинсульфатом, приводящая к образованию загустевающих при кипячении нерастворимых осадков. Растительные дубильные вещества с сернокислым цинхонином дают осадки, растворяющиеся при нагревании.

Слабые растворы сульфитцеллюлозного экстракта (0,1%) при освещении кварцевой лампой показывают фиолетовую флюоресценцию, переходящую после добавления натронной щелочи в желтую или желто-зеленую. Такую же флюоресценцию показывают и различные другие синтетические дубители.

Из физико-химических свойств сульфитцеллюлозных дубящих заслуживает внимания высокая стабильность. Добавки нейтраль-

ных солей и к
значительного
щих, в то вре
тов к растворо
осаждение та
По данны

лигниновых к
как молекула
условиях, ра
кислот незна

В зависи
кая или мя
«мягкий» ще
целлюлозы о
ванных суль
для получени

Кроме с
органические
щелочков со
сульфатов к
рых других

Органи
сбраживаем
летучих мас
которых др

Среди
применимы
так называ
ком и М. И

при помещ
чего щелок
содействует

лигнина. П
вают до 1
торе [15] (

до полно
от CaSO₄.
ливают в

Содер
сахаров п
работанн

нейшего
Чтобы пр
экстракт
для дубл
меся (г

ных солей и кислот даже в больших количествах не оказывают значительного действия на растворы сульфитцеллюлозных дубящих, в то время как прибавление таких же количеств электролитов к растворам растительных экстрактов вызывает коагуляцию и осаждение танинов.

По данным А. С. Красниковой [26], молекулярный вес сульфолигниновых кислот находится в пределах 3600—7200, в то время как молекулярный вес дубовых танинов, определенный в тех же условиях, равнялся 8000—12 000. Гидратация лигносульфоновых кислот незначительна (2,16—2,8 г H_2O на 1 г сухого вещества).

В зависимости от режима варки древесины получается жесткая или мягкая целлюлоза и, соответственно, «жесткий» или «мягкий» щелок. Последний, в результате полного освобождения целлюлозы от лигнина, содержит большее количество конденсированных сульфолигниновых кислот и, следовательно, более пригоден для получения дубильных экстрактов.

Кроме сульфолигниновых кислот, в щелоке содержатся другие органические и неорганические вещества. Неорганическая часть щелоков состоит из солей железа, сульфитов, бисульфитов и сульфатов кальция и магния, серы, сернистой кислоты и некоторых других веществ.

Органическая часть щелока состоит из сахаров (около 70% сбраживаемых), летучих органических кислот, спиртов, альдегидов, летучих масел, растительных белков, жиров, терпенов, смол и некоторых других органических веществ.

Среди многих способов, предложенных для очистки, наиболее применимым с точки зрения качества получаемого дубителя является так называемый аммиачный способ, разработанный Л. Я. Резником и М. И. Хадыком. К нагретому до кипения щелоку добавляют при помешивании водный раствор аммиака до $pH = 4,5-5$, после чего щелок кипятят в течение часа. По Л. Я. Резнику [25], аммиак содействует десульфурации и частичной конденсации производных лигнина. После кипячения щелок фильтруют и фильтрат упаривают до 158—205° Бр. Сгущенный щелок обрабатывают в дефекаторе [15] (специальном аппарате для очистки) глауберовой солью до полного осаждения кальция, затем кипятят и фильтруют от $CaSO_4$. Фильтрат упаривают до влажности не более 19% и выливают в тару, где он застывает.

Содержание в щелоке большого количества сбраживаемых сахаров позволяет путем сбраживания их получать спирты. Переработанные на спирт щелоки в виде барды поступают для дальнейшего использования в дубильноэкстрактовую промышленность. Чтобы превратить барду в так называемый «сульфитцеллюлозный экстракт» (название неточное, правильное — концентрат), пригодный для дубления кожи, необходимо очистить ее от минеральных примесей (главным образом солей кальция и магния) и свободной

сернистой кислоты и упарить очищенную барду до твердого состояния.

Неочищенный сульфитцеллюлозный экстракт готовят из барды без отделения кальциевых солей, путем сгущения.

Сульфитцеллюлозные дубящие имеют высокую дисперсность и устойчивость; они быстрее, чем растительные таниды, проникают в голые. Оптимум диффузии, так же как и оптимум связывания сульфитцеллюлозных дубящих, лежит в зоне высокой кислотности, около $\text{pH} = 2$. Коэффициент дубности кожи, выдубленной одним сульфитцеллюлозным экстрактом, 35—40; объемный выход — 200—220; температура сваривания 59—69°. Анализ кожи показывает высокое содержание золы. По внешнему виду кожа сульфитцеллюлозного дубления напоминает кожу, выделанную растительными танидами, но при этом она несколько жестеобразна и способна коробиться; формирующее действие сульфитцеллюлозного экстракта недостаточно. Использовался сульфитцеллюлозный экстракт в комбинации с растительными танидами и в чистом виде при выделке кожи для низа обуви [27] и юфти, но особенно хороших результатов при этом получено не было. В настоящее время сульфитцеллюлозный экстракт в неочищенном виде все меньше применяется в кожевенной промышленности. В больших количествах сульфитцеллюлозный экстракт применяют в других отраслях промышленности (в машиностроительной, при изготовлении формовочных и стержневых смесей для литья, для брикетирования угольной мелочи, руды, пиритов, опилок и т. д., для изготовления технических клеев.

Первые попытки улучшить кожевенно-технологические свойства сульфитцеллюлозного экстракта были сделаны Я. П. Беркманом.

Лигнофенольный дубитель ЛФ, предложенный Я. П. Беркманом, представлял собой конденсированную формальдегидом смесь жидкого сульфитцеллюлозного экстракта и фенолформальдегидной смолы. Этот синтан обладает значительно лучшими кожевенно-технологическими свойствами, чем исходный сульфитцеллюлозный экстракт. Так, например, Я. П. Беркманом были получены показатели кожевенно-технологических свойств облагороженных сульфитцеллюлозных экстрактов.

В табл. 56 показано влияние величины добавок фенолформальдегидной смолы при совместной конденсации ее с сульфитцеллюлозным экстрактом на свойства дубителя.

Таблица 56

Количество фенолформальдегидной смолы в % от дубящих сульфитцеллюлозного экстракта	Объемный выход кожи в %	Коэффициент дубности кожи в %
0	227	37,8
40	392	78,6
60	398	96,5
100 (ЛФ)	417	116,8

М. И. Хадыком в 1948 г. [28] был рекомендован для производства «дубитель № 3», полученный из кристаллического фенола и сульфитцеллюлозной барды. В предварительных опытах было установлено, что подошвенная кожа, выдубленная дубителем № 3, имела коэффициент дубности 60 %.

При смешивании дубителя № 3 с дубовым экстрактом в соотношении 1 : 1 (по сухому остатку) почти полностью диспергируются нерастворимые дубового экстракта. По коэффициенту дубности, температуре сваривания и объемному выходу дубитель № 3 уступал дубовому экстракту.

Отделом дубильных материалов ЦНИКП разработан способ получения дубителя ПЛ на базе полиоксисоединений бензола каменноугольного происхождения и сульфитцеллюлозного экстракта [20].

Опыт работы кожевенных заводов с синтаном ПЛ показал возможность использования его для частичной замены растительных таннидов при выделке кожи различных видов [29; 30].

Лауреат Сталинской премии П. С. Коноваленко [20] в лабораторных условиях разработал метод изготовления синтанов типа заменителей растительных таннидов на базе подсмольных вод, получаемых при газификации сланцев, сульфитцеллюлозного экстракта и нафталинсульфоокислоты. При дублении голья одними этими дубителями получается полностью сформированная кожа с температурой сваривания 72—74°.

Отдел дубильных материалов ЦНИКП, используя некоторые виды технических полифенолов, синтезировал дубитель СПС, успешно испытанный в лабораторных и полужаводских условиях [31].

Дубитель СПС обладает высокой формирующей и наполняющей способностью. Температура сваривания выдубленной им кожи 80°. Испытания на кожевенном заводе имени Тельмана показали возможность применения СПС в смеси с растительными таннидами для дубления юфти в количестве 100 %, а для выработки тяжелых шорно-седельных кож и сходов — в количестве 50 %.

Приведенными данными далеко не исчерпывается перечень всех работ исследователей и производителей в области создания советских синтетических дубителей.

* *
*

За границей существуют патентованные препараты, выпускаемые для дубления кожи под различными названиями. Искусственные дубители, выпускаемые в Германии под названием «танниганы», подразделяют на группы с общими характерными свойствами: 1) танниганы — второстепенные дубильные материалы — не замещают растительных таннидов, но улучшают качество кожи и ускоряют процесс дубления; 2) танниганы супра обладают хорошей наполняющей способностью, светопрочностью, пригодны для производства белой кожи, и 3) танниганы экстра — близки к растительным экстрактам по хи-

мическому строению, небольшой кислотности, малому содержанию золы и неполняющему действию.

Характерными представителями танниганов являются: танниган D (исра-дол D) — продукт конденсации фенол- или крезолсульфокислот с формальдегидом, танниган O (ордоваль) — продукт сульфирования ароматических углеводородов типа антрацена. Танниган экстра А и ганза-120 представляют собой фенолальдегидную смолу, пептизированную сульфоароматическими кислотами или сульфитцеллюлозным экстрактом.

Искусственные дубители — иргатаны F, FL, LV — являются сульфо-фенолами и их производными с добавкой оксикарбоновых кислот (салициловой, галловой и др.), конденсированными мочевиной.

На базе β -нафтола, фенола и сульфитцеллюлозного экстракта производят искусственные дубители гербштоф KN и OE, на базе пирокатехина и сульфитцеллюлозного экстракта — гербштоф NR. Для синтеза искусственных дубителей используется большое количество сульфитцеллюлозного экстракта. В частности, танниган экстра А, Е и D, вофаган В и др. выпускают с участием сульфитцеллюлозного экстракта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология экстрактового производства, под ред. М. И. Хадыка, Гизлегпром, 1935.
2. Н. Ворожцов-младший, Химия природных дубильных веществ, Гизлегпром, 1932.
3. Г. А. Арбузов, Взаимодействие таннидов органического происхождения с коллагеном. Труды конференции по кожевенной технологии (теория процессов) ВНИТОкожобувмех, стр. 54, 1947.
4. С. Б. Иванов, Физико-химические основы производства дубильных экстрактов, Гизлегпром, 1938.
5. В. Кубелка и Е. Белявский, Коллегиум, 1925, стр. 75, 111, 247.
6. А. Н. Михайлов, Коллоидная химия таннидов, Гизлегпром, 1935.
7. С. И. Соколов и Г. Е. Колякова, Электрический заряд растительных дубителей, Сборник ЦНИКП, № 6, 1934, стр. 114.
8. П. А. Якимов и М. В. Велтистова, Кора сибирской лиственницы как дубильный материал, Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, Гизлегпром, 1932, стр. 235.
9. Н. П. Песков и С. И. Соколов, О влиянии степени дисперсности и устойчивости таннидов на поглощение и фиксацию их коллагеном, Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, Гизлегпром, 1932, стр. 246.
10. М. Н. Красухин, Рациональные методы сульфитирования дубильных экстрактов, «Легкая промышленность», № 10, 1951, стр. 38.
11. Н. П. Песков, Физико-химические основы коллоидной науки, 1934, изд. 2-е.
12. М. Н. Красухин, Свойства дубильного экстракта из лабазника, «Легкая промышленность», № 7, 1951, стр. 36.
13. Н. М. Шухнин, Производство растительных дубильных экстрактов, Гизлегпром, 1940.
14. П. И. Павлович, Дубильные экстракты, 1928.
15. С. С. Воюцкий и Г. А. Дятлов, Справочная книга по производству дубильных экстрактов, ч. I и II, Гизлегпром, 1938.
16. Советские синтетические дубители, Сборник, Укрлизлегпром, 1935.
17. Г. Г. Поварнин, Синтаны и их синтез, Сборник ЦНИКП, № 3, 1934, стр. 126.
18. Синтетические дубители, ВНИТОкожобувмех, 1947.

19. Я. П. Беркман, Рациональная кожевенно-технологическая классификация дубильных материалов. Труды конференции по кожевенной технологии (теория процессов), ВНИТОкожобувмех, 1947.
20. Научно-исследовательские работы за 1949 г., Аннотации, Гизлегпром, 1951.
21. Н. Е. Левиков и М. Я. Лещинский, Синтетический дубитель АС и его применение для производства юфти, Гизлегпром, 1935.
22. М. И. Хадык, Получение синтанов из сырых фенолов бензинолигроиновой фракции, Сборник ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 3.
23. М. И. Хадык, Работы ЦНИКП в области изыскания новых синтетических дубителей, «Легкая промышленность», № 9, 1951, стр. 8.
24. Н. Н. Шорыгина, Современные представления о строении лигнина, «Высокомолекулярные соединения», вып. 3, 1945, стр. 18.
25. Л. Я. Резник, Сульфитцеллюлозные экстракты, Гизлегпром, 1935.
26. А. С. Красникова, Коллоидные свойства лигносульфоновых кислот, ЦНИКП, «Дубильные материалы СССР», вып. 4, 1936, стр. 251.
27. И. Б. Басс, М. Д. Френкель, Метод хром-сульфитцеллюлозного дубления, «Легкая промышленность», № 5, 1941, стр. 47.
28. Научно-исследовательские работы за 1948 г., Аннотации, Гизлегпром, 1950.
29. К. В. Рыкберг и С. В. Герасев, Технологические свойства дубителя ПЛ, «Легкая промышленность», № 2, 1951, стр. 26.
30. Н. Б. Бродецкий, А. Д. Голдобенков, И. Г. Маслов, Применение экстракта ПЛ при выработке кож для низа обуви, «Легкая промышленность», № 2, 1951, стр. 27.
31. П. С. Коноваленко, Синтетический дубитель СПС, «Легкая промышленность», № 2, 1952, стр. 33.

Глава XII

ДУБЛЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫМИ ЭКСТРАКТАМИ

1. ТЕОРИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ С БЕЛКАМИ

Вначале дубление рассматривалось как процесс, в котором происходит химическая реакция солеобразования. В конце XVIII — начале XIX века существовала точка зрения, что всякое химическое взаимодействие между двумя реагирующими веществами является солеобразованием. Понятно, что такой взгляд не имеет ничего общего с современным представлением о солеобразовании.

Следом за чистохимической точкой зрения возникли представления о процессе дубления как о физическом явлении, а именно: способность голья осаждать из растворов вещества объяснялась чрезвычайно развитой внутренней поверхностью голья.

Как химическая, так и физическая точки зрения имели большое количество уязвимых мест, и последователи этих направлений были вынуждены искать различные объяснения фактам, не укладывавшимся в основную схему.

Последователем физической точки зрения на процесс дубления в настоящее время является профессор Московского технологического института легкой промышленности имени Л. М. Кагановича дважды лауреат Сталинской премии И. Б. Басс [1], который считает, что в основе дубильного процесса лежит адсорбционное взаимодействие между аквогелем коллагена и коллоидными частицами гидрофильного дубителя. И. Б. Басс рассматривает дубление состоящим из двух основных связанных друг с другом актов: адсорбции — поверхностного сгущения и диффузии — распространения дубителя в промежутках между элементами тонкой структуры коллагена, — и сопутствующих этим актам вторичных явлений, приводящих к существенным изменениям состояния взаимодействующих систем, из которых главными являются: сжатие, уплотнение отдельных элементов (определенное увеличение истинного удельного веса) и дифференциация (расчленение структуры) аргументирующие все свойства дубленого коллагена и его отличия от недубленого.

Теория взаимодействия
Успехи, дости
субильных матер
с определенной у
воздействия в пр
фактом. Целый
гольем в процесс
нен с точки зрен
В настоящее
определить степ
явлений в проце
ность образован
этих направлени
столь сложного
При изучен
зов [2] установи
ном, так и связ
ведут себя по с
тически это мо

Свободны

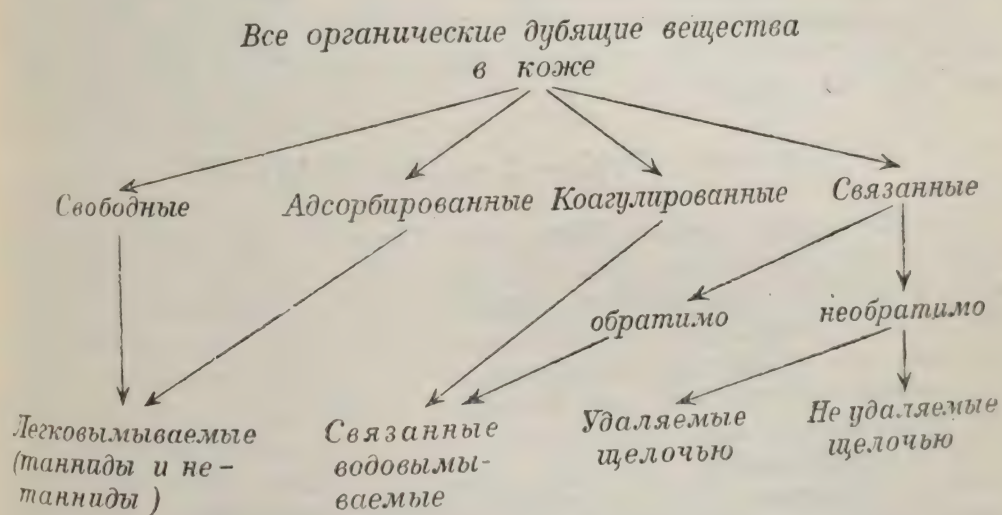
Легковыв
(таниды и
таниды)

Следую
личную при
ментов в ра
бузова, С.
процесс ду
Перв
торая
ващими
Учить
Г. А. Арб

Успехи, достигнутые в области изучения строения коллагена и дубильных материалов за последние десятилетия, позволяют с определенной уверенностью считать, что наличие химического воздействия в процессе дубления является хорошо установленным фактом. Целый ряд существенных изменений, претерпеваемых гольем в процессе превращения его в кожу, не может быть объяснен с точки зрения физической теории процесса дубления.

В настоящее время еще трудно с достаточной точностью определить степень превалирования химических или физических явлений в процессе дубления, определяющих технологическую сущность образования кожи. Однако совершенно ясно, что ни одно из этих направлений не может быть игнорировано при объяснении столь сложного явления.

При изучении состава выдубленной кожи проф. Г. А. Арбузов [2] установил, что таниды присутствуют в коже как в свободном, так и связанном различными силами состоянии и по-разному ведут себя по отношению к вымыванию водой и щелочами. Схематически это может быть представлено в следующем виде:



Следующая задача заключалась в том, чтобы объяснить различную природу связей танидов в коже. Одним из важных моментов в разрешении поставленной задачи явилась работа Г. А. Арбузова, С. И. Соколова и А. Н. Михайлова [3], показавшая, что процесс дубления протекает в две, идущие одна за другой, стадии:

Первая стадия — диффузия танидов в обводненное голье, вторая — взаимодействие, протекающее между продиффундировавшими в голье танидами и поверхностью коллагена.

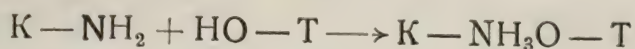
Учитывая многоступенчатый характер строения коллагена, Г. А. Арбузов [4] приходит к выводу, что не вся внутренняя поверх-

ность коллагена способна взаимодействовать с таннидами, так как последние обладают крупными размерами и не способны проникнуть к самым мелким структурным элементам белка (чем существенно отличаются от соляной кислоты и других подобных реагентов, для которых доступны все активные группы коллагена).

Однако и те поверхности коллагена, до которых проникают танниды, обладают активными группами, с которыми танниды способны вступать во взаимодействие.

Вторая стадия процесса дубления в свою очередь складывается из ряда следующих друг за другом явлений: а) на сильно развитой внутренней поверхности коллагена вначале имеет место строго обратимая термодинамическая адсорбция и следующая за ней б) более прочная фиксация таннидов как следствие, с одной стороны, коллоидного связывания, подчиняющегося общим для коллоидов закономерностям, и с другой стороны, связывания, происходящего за счет сил химического сродства — главных и побочных валентностей.

Коллаген в этих реакциях участвует аминогруппами и полипептидными группами, танниды — главным образом гидроксильными группами фенольного характера. Между аминогруппами коллагена и активными группами таннидов образуется электровалентная связь по схеме:



Иностранные ученые Фельдман, Отто и Микелей отрицали образование в процессе дубления электровалентных связей, приводя в качестве аргументов неизменяемость кислотного эквивалента голья в процессе растительного дубления. Ими было установлено, что дубленая таннидами кожа способна связывать такое же количество кислоты, как и голье. В случае дубления голья сульфосинтанами кислотный эквивалент становится равным нулю, т. е. сульфосинтанная кожа не способна больше связывать минеральные кислоты. При дублении сульфолигниновыми кислотами кислотный эквивалент понижается по сравнению с гольем. На основании этих данных они пришли к выводу, что синтаны реагируют по месту аминогрупп, для сульфитцеллюлозного экстракта тоже может быть предположено солеобразование, растительные же танниды, по мнению Фельдман, Отто и Микелей не реагируют с аминогруппами.

Такой вывод, как показал Г. А. Арбузов [2], является поспешным из-за отсутствия глубокого анализа наблюдаемого явления.

Кожа, представляющая собой солеобразное соединение коллагена как основания и таннида как слабой кислоты, при действии сильных минеральных кислот будет распадаться с вытеснением

Теория взаимодействия
слабой кислоты
кислоты не мо
сильные сульф
опыты приме
ническую кисл
сти коллагена
показано кол
(в грамм-эквив)

До дубле
После дуб
при р

Это сов
стало общеп
связей межд
характер та
электровален

Танниды
лочными ра
типом хими
ковалентных
ятных напр
щеплением

Часть
промывке,
новом та
типу водор
валентная

Танни
также об
не исключ
в необрат
в коже пр
нившихся
новлено, к
для ускор
характерн

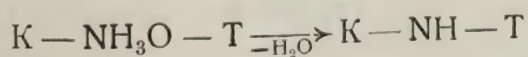
слабой кислоты таннидов. С другой стороны, сильные минеральные кислоты не могут вытеснять из соединения с коллагеном не менее сильные сульфоароматические кислоты. Г. А. Арбузов в одном из опытов применил для определения кислотной емкости слабую органическую кислоту и установил резкое понижение кислотной емкости коллагена под влиянием растительных таннидов. В табл. 57 показано количество кислоты, связанной со 100 г коллагена (в грамм-эквивалентах).

Таблица 57

Гольевой порошок	Соляная кислота	Уксусная кислота
До дубления	0,1120	0,0980
После дубления дубовым экстрактом при pH = 4,5	0,1105	0,0550

Это совершенно убедительное доказательство впоследствии стало общепринятым подтверждением наличия электровалентных связей между таннидами и аминокруппами коллагена. Коллоидный характер таннидов препятствует гидролитическому расщеплению электровалентных связей при обработке кожи водой.

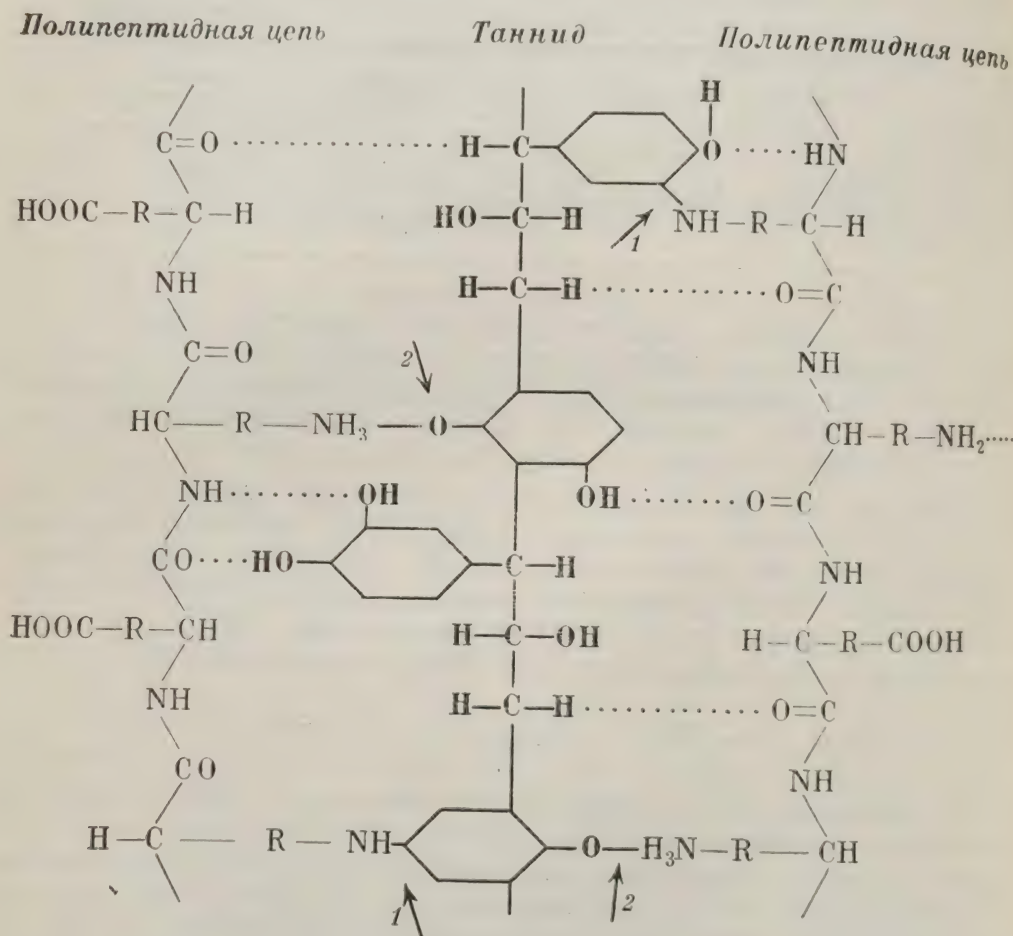
Танниды, не удаляемые из кожи даже при обработке ее щелочными растворами, связаны с коллагеном наиболее прочным типом химической связи — ковалентным. Механизм образования ковалентных связей в коже недостаточно изучен. Одним из вероятных направлений может явиться конденсация, связанная с отщеплением воды, приводящая к образованию вторичных аминов



Часть таннидов, с трудом удаляемая водой при длительной промывке, — связанные водовываемые, представляет собой в основном танниды, связанные с пептидными группами коллагена по типу водородной связи. Этот вид связи менее прочен, чем электровалентная связь, чем и объясняется вымывание таннидов водой.

Танниды, коагулировавшие в результате потери стабилизатора, также обнаруживаются в связанных водовываемых. Однако не исключена возможность нахождения части коагулированных в необратимо связанных, вымываемых только щелочью. Вероятно в коже присутствует также незначительная часть таннидов, изменившихся под влиянием окислительных процессов. Точно не установлено, к какой группе могут быть отнесены эти танниды. Однако для ускоренных методов дубления эта группа таннидов не является характерной.

Как коллаген, так и таниды обладают не одной, а многими реакционными группами. Находясь на поверхности структурных элементов коллагена, частица танида в виде индивидуальной молекулы или агрегата реагирует с несколькими структурными элементами коллагена, образуя как бы «мостики», или «стежки», между ними, приводящие к скреплению структуры. При этом возможно, что характер этих связей, а следовательно, и прочность могут быть различными (см. схему).



Стрелками указано:

1 — ковалентный тип связи танидов с полипептидной цепочкой,

2 — электровалентный тип связи танидов с полипептидной цепочкой.

Пунктиром показана водородная связь танидов с полипептидными группами коллагена.

Таким скреплением температуры сваривания, других показателей, которых не было, количеством реактивных «сшивающих» групп, повышающих температуру сваривания. Вполне понятно, что гидролиз в воде, что температура зревания после объяснено парами.

Остальные и связанные с процессом сваривания, танидами [5] и Г. сваривания весов. По характеру коллагеном можно сказать, что углеводородная органическая структура, содержащая характер.

Как уже известно, группы коллагеновые вызывают набухание от размера молекулы, быть отмыта и уже антрацен ратимо.

В работах неоднократно синтезаны в сульфированных полисульфоароматизирующей вания кожи. Иначе в фогруппы, при фенолсульфо-

Таким скреплением структуры хорошо объясняется повышение температуры сваривания голья в процессе дубления и улучшение других показателей термоустойчивости кожи. Дубители, частицы которых не обладают достаточными размерами и необходимым количеством реакционноспособных групп, в меньшей степени способны «сшивать» структурные элементы коллагена и, следовательно, повышать температуру сваривания. Это наиболее наглядно видно на примере синтанов типа неконденсированных сульфоароматических углеводов, дающих кожу с наиболее низкой температурой сваривания.

Вполне понятно, что температура сваривания выдубленной кожи обеспечивается за счет прочных видов связи, противостоящих гидролизу в воде при высокой температуре. Хорошо известен факт, что температура сваривания кожи увеличивается в процессе вызревания после дубления (пролежка, сушка), что может быть объяснено параллельным увеличением необратимо связанных дубящих.

Остальные группы таннидов, как, например, легковымываемые или связанные водовываемые, не только не повышают температуры сваривания, но, как это неоднократно доказывалось Л. П. Гайдаровым [5] и Г. И. Кутяниным [6], после удаления их температура сваривания весьма заметно повышается.

По характеру взаимодействия синтетических дубителей с коллагеном можно подразделить их на три группы: сульфоароматические углеводороды, фенолсульфоокислоты и синтаны с большой органической нагрузкой на сульфогруппу или синтаны типа «резотана», содержащие преимущественно оксигруппы фенольного характера.

Как уже выяснено было выше, путем измерения кислотной емкости сульфоароматические синтаны реагируют по месту аминокислотной группы коллагена. В отличие от других сильных кислот они не вызывают набухания голья. Прочность связи сульфокислота может от размера молекулы. Например, нафталинсульфоокислота может быть отмыта из голья, и последнее при этом сильно набухает, но уже антраценсульфоокислоты связываются с коллагеном необратимо.

В работах Я. П. Беркмана, А. Н. Михайлова и С. М. Бреслер неоднократно указывалось, что наилучшими свойствами обладают синтаны в случае, если молекулярный вес их находится в пределах 400—600 [7]. Поэтому еще более прочной является связь у конденсированных продуктов. Однако синтаны, представляющие собой сульфоароматические углеводороды, обладают крайне низким формирующим действием и термостойкостью. Температура сваривания кожи мало отличается от температуры исходного голья.

Иначе ведут себя синтаны, в молекуле которых, кроме сульфогруппы, присутствуют фенольные гидроксилы. Кожа, дубленная фенолсульфоокислотами, значительно лучше сформирована, имеет

более высокую температуру сваривания. Это говорит о том, что оксигруппы в молекуле дубителей оказывают весьма важное влияние на процесс дубления. Так как при дублении фенолсульфокислотой аминогруппы коллагена будут заняты, как и в случае сульфокислот ароматических углеводов, электровалентной связью с сульфогруппой, фенольные гидроксилы, видимо, взаимодействуют по месту пептидных групп белка [7]. В какой степени и каким путем это взаимодействие приводит к лучшему формированию структуры, окончательно не установлено, но сам факт влияния фенольных гидроксидов дубителя на его формирующие свойства не вызывает никаких сомнений. Возможно предположить, что и в этом случае большое значение имеет скрепление структуры белка молекулами дубителя.

Г. И. Кутянин [8], определяя связанные водовываемые в гольевом порошке, дубленном сульфитцеллюлозным экстрактом, нафталинсульфокислотой и нафтольным конденсированным, установил отсутствие, а в некоторых случаях незначительное содержание связанных водовываемых, что объясняется слабостью связывания лигносульфокислоты и β -нафтолсульфокислоты с пептидными группами коллагена за счет водородной связи вследствие немногочисленности и большой удаленности друг от друга оксигрупп в сравнении с таннидами и синтанами полифенольного типа.

С другой стороны, полученные им результаты для резотана подтверждают предложения о взаимодействии фенольных гидроксидов с пептидными группами белка. Видимо, синтаны этого типа ведут себя аналогично растительным таннидам.

Рентгенографические исследования дубленых коллагеновых волокон, проведенные А. Л. Зайдес и С. И. Соколовым [9], показали, что при дублении сохраняется основной характер структуры коллагена. Изменение рентгенограммы по сравнению с недублеными волокнами указывает на взаимодействие таннидов с частью активных групп в боковых цепях, а также на то, что этот процесс протекает на поверхности определенных структурных элементов, а не во всей массе коллагена.

Резюмируя все изложенное, можно прийти к выводу, что образование кожи в процессе дубления сложными органическими дубящими веществами является результатом проникновения дубящих веществ в полуфабрикат и связывания их с широко развитой внутренней поверхностью определенных структурных элементов коллагена как за счет термодинамической адсорбции, коллоидной коагуляции, так и за счет химического взаимодействия с аминогруппами и пептидными группами белка с образованием мостичных связей ковалентного, электровалентного и водородного типа. В зависимости от количественной и качественной стороны этого процесса, а также характера подготовки голья, во многом будут определяться свойства кожи.

2. ФАКТОРЫ РАСТИТЕЛЬ

Процесс дубления проникают в голья дубящих веществ.

«Диффузия» факторов: 1) характер дубления, 2) степень разрыхления голья, 3) pH дубильного раствора, 4) характер дубления.

Характер дубления: 1) характер дубления, 2) степень разрыхления голья, 3) pH дубильного раствора, 4) характер дубления.

Высокая окислительная способность и высокая температура дубления в набухшем состоянии голья. И. Б. Басс [1], исследовавшего вещества, способные быть гидрофильными и адгезивными, приводит к выводу, что для некоторых дубильных веществ дощечной кожи дубление возможно. Голье, (верблюжина), (вороток), прокисший скот или хаз.

В раннее голье кислых соков поддерживалось рошо наполнение дубящих веществ.

И. Е. Васильев дубление голья с помощью щелочных веществ. П. Я. Фролов определения

2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ДУБЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫМИ ЭКСТРАКТАМИ И СИНТАНАМИ

Процесс дубления заключается в том, что дубящие вещества проникают в голье и затем связываются с коллагеном. Проникновение дубящих веществ в голье должно быть равномерным и быстрым.

«Диффузия» (проникновение) таннидов в голье зависит от ряда факторов: 1) характера подготовки голья, т. е. а) степени разрыхления, б) степени набухания (обводненности) и в) pH; 2) природы дубильного сока; 3) концентрации дубящих; 4) температуры; 5) pH дубильного сока; 6) времени; 7) механических воздействий.

Характер подготовки голья определяется видом готовой продукции, режимом проведения дубильного процесса и видом сырья. На процесс дубления оказывает существенное влияние степень разрыхления структурных элементов коллагена: чем более разрыхлено голье, тем легче при прочих равных условиях будет протекать проникновение дубящих в голье и тем более возможно связывание их с широко вскрытой, благодаря разрыхлению, внутренней поверхностью. Однако высокая степень разрыхления голья приводит к мягкости, а иногда к дряблости выделанной кожи, что для некоторых видов готовой продукции, как, например, для подошвенной кожи винтовых методов крепления, совершенно недопустимо. Голье, приготовленное из шкур, имеющих рыхлое строение (верблюжина), или из рыхлых топографических участков (полы, вороток), прокрашивается быстрее, чем чепрак крупного рогатого скота или хаз.

Высокая обводненность голья достигается обычно благодаря кислотному и щелочному набуханию. Обычно наблюдают, что голье в набухом состоянии медленно прокрашивается дубильным соком. И. Б. Басс [1, 43] считает, что в тех случаях, когда частицы дубящего вещества обладают низкой стабильностью, коллаген должен быть гидрофилизирован, так как белок и дубитель должны находиться на достаточно высоком уровне контраста между энергиями межмолекулярной связи.

В ранее применявшихся в СССР методах дубления на сильно-кислых соках набухание голья возникало в процессе дубления и поддерживалось до конца с целью получения особо жестких, хорошо наполненных кож для низа обуви. Процесс проникновения дубящих веществ в этом случае был весьма замедлен.

И. Е. Вайсберг и В. Г. Сучков разработали эффективный способ дубления необеззоленного голья, который предусматривает проникновение таннидов в голье высокой степени обводненности за счет щелочного набухания.

П. Я. Френкель и А. Н. Михайлов [10] разработали способ определения подготовленности голья к ускоренному дублению тан-

нидами методом проницаемости капиллярной системы полуфабриката. Для этой цели они воспользовались методикой определения водопроницаемости, описанной в ГОСТ 938—45.

Расчетным путем было установлено, что основными путями проникновения являются капилляры с диаметром от 1 до 25 мк, доступные микроскопическому исследованию.

Пользуясь методом проницаемости, П. Я. Френкель и А. Н. Михайлов установили, что проницаемость обеззоленного голья равна нулю; голье, подвергнутое кислому пикелеванию (15 г H_2SO_4 на 1 л), обладает несколько большей проницаемостью (4,6 мл/час при площади образца 2,4 см²), чем слабо пикелеванное голье (7 г H_2SO_4 на 1 л; проницаемость 0,7 мл/час). Однако в дальнейших операциях подготовки голья (хромирование и нейтрализация) проницаемость его будет резко меняться.

Повышенная проницаемость голья может быть достигнута также в результате обработки концентрированными растворами некоторых солей, в особенности сильно высаливающими солями, как, например, сульфатом аммония. Однако эти обработки не представляют большого интереса, так как их действие обратимо.

Большой интерес представляет исследование обработки голья сульфосинтанами. Так, например, синтан АН дает хорошую и достаточно необратимую проницаемость. Наиболее устойчивый по отношению к воде проницаемый объем дает обработка конденсированным β -сульфонафтолом.

Изменение проницаемости голья после тех или других обработок является результатом изменения физического состояния коллагена и связанного с этим изменением капиллярности полуфабриката.

Природа дубильного сока определяется характером самого дубильного вещества, степенью его дисперсности, агрегативной и сорбционной устойчивостью и степенью отработанности сока предыдущими партиями.

Отработанность сока помимо концентрации таннидов будет характеризоваться пониженной доброкачественностью, более низкой степенью дисперсности таннидов, низкой агрегативной и кинетической устойчивостью. Последнее подтверждается более легким высаливанием.

Как уже было указано в предыдущей главе, в процессе диализа через пергаментную мембрану наблюдалось проникновение, в первую очередь, высокодисперсных частиц дубителя, а крупнодисперсные частицы дезагрегировались и проникали в диализат только в виде высокодисперсных частичек. Аналогично можно представить себе процесс при дублении голья. Н. В. Чернов [11] считает, что количество высокодисперсных фракций в соке падает в силу поглощения их гольем, а часть низкодисперсных частиц таннидов распадается на более дисперсные. Отсюда ясно, что чем более отработаны сока предыдущими партиями, тем менее интенсивно будет протекать диффузия и соответственно связывание, так

как для образования высокодисперсных частичек таннидов необходима дезагрегация у полупроницаемой мембраны, протекающая во времени.

Повышение концентрации, равно как и повышение температуры в пределах, предусмотренных нормами технологического процесса, приводит к ускорению проникновения дубящих веществ в голье. Действие температуры и концентрации в данном случае подчиняется закону диффузии Фика—Эйнштейна, который, однако, не может быть полностью применен к процессу дубления из-за множества других осложняющих диффузию явлений.

Влияние pH дубильного раствора и голья на проникновение таннидов весьма значительно. В сильноокислом, набухшее голье танниды проникают крайне медленно. Повышение pH для растительных дубящих веществ обычно приводит к ускорению проникновения таннидов в голье. В пределах до нейтральной зоны это может быть объяснено сопровождаемым понижением связывания, а также возрастающей дисперсностью таннидов; в щелочной среде дисперсность таннидов еще более возрастает за счет образования таннатов. Для синтанов типа сульфокислот ароматических углеводов и сульфолигниновых кислот оптимум диффузии имеет место при низких значениях pH, порядка 1,5—2,5. Но так как эти виды дубителей самостоятельно почти не применяются, pH соков обычно регулируют применительно к основному компоненту в смеси.

Существенным фактором, ускоряющим прокрас, является механическое воздействие с применением подвижной аппаратуры. Ускорение процесса при этом происходит вследствие: 1) нагнетания соков в капилляры и межволоконные пространства голья, которое, многократно изгибаясь, ведет себя наподобие губки (рис. 94); 2) дополнительного механического разрыхления структуры и 3) выравнивания концентраций в части раствора, соприкасающейся с поверхностью голья. Последнее особенно имеет значение при методах дубления в чанах (переборки). Правильное использование всех отмеченных факторов позволяет ускорить процесс проникновения таннидов в голье и, следовательно, сократить время, необходимое для достижения полного прокраса.

Проникновение дубящих веществ в голье сопровождается связыванием их с коллагеном.

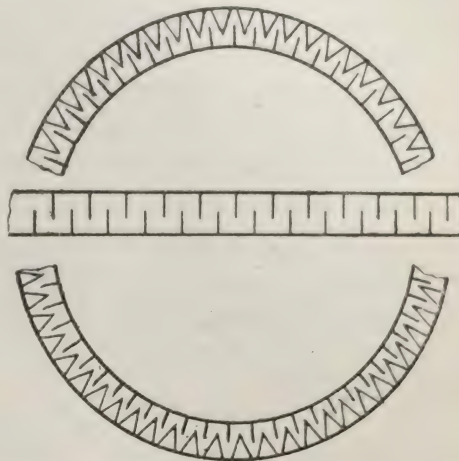


Рис. 94. Положение капилляров при изгибающих деформациях

Влияние величины рН на связывание весьма сложно, наиболее низкое связывание наблюдается при $pH = 4,7$, что соответствует изоэлектрическому состоянию голья (рис. 95). При этом рН могут реагировать с таннидами только те аминокислоты, которые не связаны с карбоксильными группами белка. Принимая во внимание, что не все они доступны таннидам, связывание в изоэлектрической точке ограничено.

В обе стороны от изоэлектрической точки связывание увеличивается, причем при рН, равном примерно 2, имеет место наибольший максимум связывания, а при рН около 8 — второй, несколько меньший максимум связывания. В последнем случае танниды находятся в высокодисперсном состоянии в виде таннатов и связываются с большим числом свободных аминокислот. Максимальное количество необратимо связанных таннидов, образующееся в сильноокислой зоне, может быть объяснено, по крайней мере в первый момент, как результат большой разности потенциалов между коллагеном с одной стороны и таннидами — с другой. В сильноокислом голье аминокислоты находятся в виде диссоциированных ионов $K-NH_3^+ + A'$. Здесь же присутствуют отрицательно заряженные ионы TO' и ионы H^+ . Возможность реакции $K-NH_3^+ + A' + TO' + H^+ \rightarrow K-NH_3OT + H^+ + A'$ со сдвигом в правую сторону вполне реальна, так как образуемое соединение коллагена с таннидом (принимая во внимание коллоидный характер последнего и неспособность давать истинные растворы в кислой среде) нерастворимо и, следовательно, негидролизуемо.

Н. В. Чернов считает, кроме того, что увеличение необратимо связанных в кислой среде является результатом разделения структурных элементов белка под действием кислоты [11].

Снижение величины необратимо связанных при крайних значениях рН в сильноокислой и сильнощелочной зонах является результатом нарушения нормальной структуры таннидов.

С увеличением времени и температуры дубления количество необратимо связанных в коже увеличивается. Особенно большое значение имеет температура при дублении в барабанах. Используемая как фактор не только увеличения необратимо связанных дублящих, но и способствующая увеличению жесткости кожи (см. стр. 517).

Добавки нейтральных солей к дубильным растворам приводят к укрупнению частиц таннидов с переводом части их в осадок. В растворе остаются только высокодисперсные частицы таннидов, что ведет к уменьшению необратимо связанных. Уменьшение связанных водовываемых при этом может быть объяснено взаимодействием катионов соли с пептидной группой белка. Возможность такого взаимодействия нейтральных солей показана работами С. А. Павлова [13].

Увеличение в дубильном растворе концентрации растительных дубильных экстрактов вначале в очень ограниченных пре-

делах (до 30 г сухого остатка на 1 л) вызывает пропорциональное увеличение необратимо связанных таннидов в коже чисторастительного дубления. Дальнейшее увеличение концентрации вызывает уменьшение количества необратимо связанных. Попытка объяснить это явление уменьшением электрических потенциалов на поверхности частиц таннидов, вызванным увеличением концентрации, недостаточно проверена.

Данная закономерность полностью нарушается при дублении по хромированному голью или с участием в букете синтанов.

Таким образом, в руках кожевников имеется достаточное количество факторов, регулируя которые, возможно управлять процессом дубления, а также получить кожу с определенными требуемыми свойствами.

3. ТЕХНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ДУБЛЕНИЯ

Технических способов растительного дубления в чистом виде три: 1) сыпчный, 2) способ сокового хода, 3) барабанный. Могут иметь место комбинации этих способов, а именно: 1) соково-сыпчный способ; 2) соково-сыпчно-барабанный; 3) соково-барабанный.

Различие результатов от применения того или иного способа дубления зависит от характера дубильного сока, изменений сока, которые возникают в нем в процессе обработки голья, и жидкостного коэффициента.

При сыпчном способе дубления голье в чанах пересыпается дубильным материалом. Так как выщелачивание шло на холоду, в дублении участвовали высокодисперсные танниды. Этот способ дубления характеризуется значительной длительностью — от 6 мес. до 3 лет.

В настоящее время сыпчный способ, как не соответствующий условиям социалистического развития промышленности, нигде в СССР не применяется.

Соковый ход состоит из ряда чанов, объединенных в систему. Дубление в соковом ходе характеризуется тем, что голье поступает в наиболее слабый по содержанию таннидов сок (хвостовой чан) и выходит из наиболее богатого таннидами (головной чан). Этот переход голья совершается через ряд чанов с постепенно возрастающей концентрацией таннидов. Таким образом, в системе каждый чан характеризуется определенным содержанием таннидов, кислотностью и определенным отношением таннидов к нетаннидам.

По способу размещения голья в чану можно рассматривать два типа сокового хода: соковый ход, в котором голье развешивается на шестах, и соковый ход, в котором голье забрасывается врасстил («флот»). Различие между этими типами заключается прежде всего в жидкостном коэффициенте; предельный минималь-

ный жидкостный
он может быть
Если рассм
хода положен
странстве, то
ланы в следую

1. Система
стового чана
ратном направ
чане батареи
чается в том,
ных точках це

2. Систем
двигается гол
передвигается,
меняется в ка

Неудобств
грузки и выг
ключается в т
системе, где
частичное сме

3. Систем
сока ежеднев
характеристик
Неудобство э
В системе, н
энергии на по
делать часты
Расход же э
расхода энер

По хара
характеру вв
разделить сл

1. Систе
ежедневно с

2. Систе
с введением

3. Систе
жих соков в

Как бы

имеет опред

ляются про

ыми харак

вого хода

которые уст

вычайно ва

установивш

ный жидкостный коэффициент для чанов с завеской — 5, для «флота» он может быть доведен до 3.

Если рассматривать в процессе дубления по способу сокового хода положение голья, соков и их характеристик во времени и пространстве, то существующие системы соковых ходов могут быть даны в следующем виде:

1. Система, в которой ежедневно передвигают голье от хвостового чана к головному, сока же ежедневно передвигают в обратном направлении, вследствие чего характеристика сока в каждом чане батареи не изменяется. Преимущество этой системы заключается в том, что загрузку и выгрузку голья производят в постоянных точках цеха.

2. Система со скользящим чаном, в котором ежедневно передвигается голье от хвостового чана к головному, сам же сок не передвигается, в результате чего характеристика соков ежедневно меняется в каждом чане.

Неудобство этой системы заключается в том, что точки загрузки и выгрузки голья ежедневно меняются. Преимущество заключается в том, что состав соков более стандартен, чем в первой системе, где при передавливании соков из чана в чан происходит частичное смешение соков.

3. Система, в которой голье не перемещается из чана в чан, а сока ежедневно перемещаются путем перекачки и, следовательно, характеристика соков в каждом чане меняется в пространстве. Неудобство этой системы — затрата энергии на перекачку соков. В системе, на первый взгляд, отпадает необходимость затраты энергии на передвижение голья, но это неверно, так как приходится делать частые переборки голья для устранения неровного прокраса. Расход же энергии на производство переборок не намного меньше расхода энергии на переводку из чана в чан.

По характеру удаления отработанных соков из системы и по характеру введения свежих соков в систему соковые хода можно разделить следующим образом:

1. Система со сливом полного чана ежедневно и с введением ежедневно свежих соков в объеме полного чана.

2. Система со сливом полного чана через один-два дня и с введением свежих соков в объеме полного чана через один-два дня.

3. Система с ежедневным сливом части чана и введением свежих соков в объеме слитой части чана.

Как было уже указано, каждый чан в системе сокового хода имеет определенные характеристики, и свойства кожи определяются прохождением голья через ряд чанов с этими определенными характеристиками. При начале работы и установлении сокового хода чаны хода по своим характеристикам отличны от тех, которые установятся при нормальной работе. Для кожевников чрезвычайно важно знать момент, когда можно считать соковый ход установившимся, т. е. считать, что чаны хода имеют характеристики,

соответствующие нормальной работе. В системе сокового хода с полным ежедневным сливом момент установившегося сокового хода соответствует стадии, когда в соковом ходе сока всех чанов будут получены в результате истощения нормально заведенного головного чана.

В системе сокового хода со сливом части объема имеет место накопление нетаннидов в головном чану. В. С. Люкшин и Н. В. Чернов [14] установили, что прирост нетаннидов тем больше, чем ниже доброкачественность заливаемого в соковый ход экстракта и чем меньше объем сливаемого сока. В таком соковом ходе система устанавливается в течение более длительного срока.

Число чанов сокового хода определяется временем, необходимым или для полного дубления голя (соковое дубление), или до момента получения необходимой степени прокраса (соково-барабанное дубление), а также временем, необходимым для получения такой концентрации таннидов в сливных соках, при которой количество таннидов, уходящих в канализацию, было бы невелико. Длительность соковых ходов при чистосоковом дублении лежит в пределах от 12 до 60 дней, при соково-барабанном — от 6 до 30 дней.

Концентрация таннидов в сливных соках определяется объемом сливаемой жидкости. Концентрация таннидов в головном чану зависит от вида вырабатываемой кожи; пределы употребляемых концентраций — от 20 до 140 г/л. В соково-барабанном методе дубления количество даваемых в соковый ход таннидов — от 65 до 90% полагающихся на партию таннидов, температура — от 18 до 35°.

При барабанном дублении голье, получившее некоторую предварительную обработку (хромирование, обработка синтанами, гипосульфитом, алюминиевыми квасцами, сульфатом аммония), или голье, прошедшее соковый ход, помещается в барабан. Предварительная обработка необходима для того, чтобы избежать сильной стяжки лица (образование морщин) и задуба.

Барабанное дубление характеризуется: 1) меньшим жидкостным коэффициентом, 2) повышенной температурой дубления, 3) механическим разрыхляющим действием барабана, 4) перемешиванием соков в процессе дубления, 5) наличием всасывающего эффекта благодаря сгибанию голя кулаками барабана.

Отдельные случаи применения чистобарабанного дубления имели место в России давно, но широкое распространение получил этот метод при советской власти.

Меньший жидкостный коэффициент позволяет работать с соками, имеющими более высокую концентрацию таннидов. Высокая концентрация таннидов, выравнивание концентрации благодаря механическому перемешиванию, повышенная температура, разрыхление голя и, в особенности, всасывающий эффект в значительной степени усиливают прокрас.

Тех
Помимо ус
личивает жестк
ясен, с ним св
кожи. Можно
укорочение вол
Увеличение
жесткость срав
Начиная с 37°
как правило, п
температуры до
Вследствие
температура в
повышается; э
и жидкостного
жидкостный к
пературы.

Барабанно

плением; 2) с

При ра

голье поступа

ния барабана

сока отливат

ции экстракт

(в случае по

дубления) ил

в процессе д

2 до 4 раз за

имеет обычно

пило прокра

отливая част

к первоначал

Приведе

выполнено т

из барабана

отливавшийс

и, приведя с

соков, откач

направляетс

док — после

Система

очередь тем

ких предела

цией танни

Предел

этой систем

наибольшег

и заданной

Помимо ускорения прокраса, повышенная температура увеличивает жесткость кожи. Механизм этого явления пока еще не ясен, с ним связано увеличение толщины и уменьшение площади кожи. Можно предполагать, что здесь имеет место термическое укорочение волокон.

Увеличение жесткости кожи начинается с температуры 25°, и жесткость сравнительно медленно возрастает до температуры 37°. Начиная с 37°, идет быстрое увеличение жесткости. При 45° кожа, как правило, получается сильно жесткой. Дальнейшее повышение температуры допустимо только в особых случаях.

Вследствие возникающего в барабане трения кож друг о друга температура в процессе дубления все время самопроизвольно повышается; это повышение зависит от числа оборотов барабана и жидкостного коэффициента: чем больше число оборотов и меньше жидкостный коэффициент, тем быстрее происходит подъем температуры.

Барабанное дубление существует в трех видах: 1) с подкреплением; 2) с полным сливом соков; 3) фазное дубление.

При работе с подкреплением соков прокрашенное голье поступает на сок определенной концентрации. После вращения барабана в течение установленного промежутка времени часть сока отливается и сок подкрепляется до установленной концентрации экстрактом, вводимым в объеме, равном объему слитого сока (в случае постоянного жидкостного коэффициента в процессе дубления) или меньшем (в случае, если жидкостный коэффициент в процессе дубления меняется). Такие подкрепления делаются от 2 до 4 раз за весь срок. Сок, с которого выбирается полуфабрикат, имеет обычно большую концентрацию, чем сок, на который поступает прокрашенное голье. По окончании дубления одной партии, отливая часть сока и добавляя более слабые соки, приводят сок к первоначальному состоянию.

Приведение сока к первоначальному состоянию может быть выполнено таким образом, что по окончании дубления весь сок из барабана сливается в сокосборник, в котором находится и сок, отливавшийся в процессе дубления; соку дают несколько отстояться и, приведя его к первоначальной концентрации добавкой слабых соков, откачивают в барабан установленный объем сока. Остаток соков, направляется в соковый ход: чистый сок непосредственно, осадок — после разварки.

Система дубления с подкреплениями характеризуется в первую очередь тем, что концентрация соков может быть задана в широких пределах. Эти пределы определяются возможной концентрацией танинов в разваренном экстракте.

Предельная начальная концентрация танинов в барабане при этой системе зависит от возможной крепости подкрепочного сока, наибольшего падения концентрации между двумя подкреплениями и заданной концентрации после подкрепления в данном случае.

Система работы с подкреплением в смысле установления нормального хода дубления имеет те же недостатки, что и система сокового хода со сливом части сока. Периодически производимое сливание барабана в отстойники и отстаивание не меняют положения дела. При работе с дубильными экстрактами, содержащими большое количество таннидов, можно столкнуться с резким изменением качества полуфабриката. Кроме того, при работе с подкреплением необходимо всегда иметь на заводе соковый ход для реализации больших количеств довольно концентрированных соков,

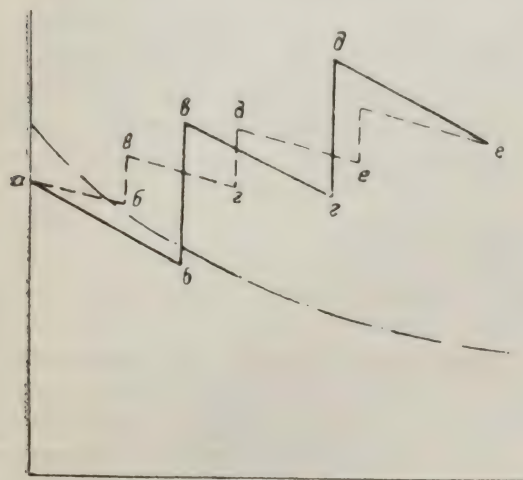


Рис. 96. Схема изменения концентрации таннидов в барабане при различных системах дубления:

— по фазам; — — — с подкреплением; — · — · — без подкрепления; а — начало I фазы, или подкрепления; б — к концу I фазы, или подкрепления; в — начало II фазы, или подкрепления; г — конец II фазы, или подкрепления; д — начало III фазы, или подкрепления; е — конец III фазы, или подкрепления

системе концентрация таннидов уменьшается во время дубления, и через несколько часов наступает резкое замедление поглощения таннидов.

Фазное дубление, по существу, представляет собой систему с полным сливом сока барабана, но при этом устраняется отмеченный недостаток (уменьшение концентрации таннидов в процессе дубления). В этой системе периодически или полуфабрикат, или сок перемещаются: первый — в сока возрастающей крепости, второй — на полуфабрикат меньшей степени прокраса; каждое перемещение и носит название фазы. Перемещение полуфабриката отвечает системе сокового хода со скользящим чаном. Момент перемещения устанавливается в зависимости от оптимальной скорости поглощения концентрации.

Обработка в соответствующей фазе должна прекращаться в тот момент, когда наблюдается заметное снижение поглощения

сливаемых из барабана. По этому нижеприводимые системы дубления в барабане следует признать (учитывая доброкачественность наших дубителей) более рациональными.

При работе с полным сливом полуфабрикат загружают в барабан на сок с определенной концентрацией таннидов и вращают в этом соку до полного продуба. Сок после окончания дубления направляется в соковый ход или, в случае малых жидкостных коэффициентов и низких концентраций, сливается в канализацию. При этой системе начальная концентрация таннидов является строго определенной. Кроме того, в этой

4. ВЫД

Методики по кислотности на три группы: 1) соков, 2) методики

Сильнокислотных (спиртовой).

Слабокислотные (слабокислотные).

При дублении

какая подошва

дубления гол

являлось сох

голья. При д

проводился д

слабой конц

трации инт

задубу». По

сыпучный сл

выделке сок

бывание по

разрыхлени

пользовани

связанного

При вы

лось мучно

ния погло

Добавление

ления воло

храняло та

сильная ж

При в

дилось шв

обработки

таннидов. Жидкостные коэффициенты устанавливаются или одинаковыми для всех фаз, или, что чаще, различными, причем наибольший жидкостный коэффициент устанавливается для первой фазы и наименьший — для последней фазы. Достигается это путем добавления соков в соответствующую фазу. Число фаз — от 2 до 4. Схемы изменений концентраций таннидов во времени при различных системах работы в барабане даны на рис. 96.

Дубление в барабане с полным сливом называют также однофазным дублением.

4. ВЫДЕЛКА КОЖИ РАСТИТЕЛЬНОГО ДУБЛЕНИЯ

Методики выделки подошвенной кожи растительного дубления по кислотности применяемых дубильных соков можно разделить на три группы: 1) методики с применением сильноокислых дубильных соков, 2) методики с применением умереннокислых соков и 3) методики с применением слабоокислых соков.

Сильнокислые дубильные соки применялись для выработки подошвенных кож, носящих название «хлебной», «соковой» и «спиртовой».

Слабоокислые соки использовались при соково-барабанном способе выделки кожи.

При дублении сильноокислыми соками получалась особо жесткая подошва. Для этой группы методик характерно проведение дубления голья в состоянии нажора. Основной заботой кожевника являлось сохранение этого нажора до момента полного прокраса голья. При дублении голья в состоянии кислого нажора процесс проводился до момента полного прокраса только соками с очень слабой концентрацией таннидов, так как при высокой их концентрации интенсивное связывание может привести к «мертвому задубу». Поэтому в методиках первой группы предусматривался сыпучный способ, при котором продолжительность дубления при выделке соковой подошвы доходила до двух лет. Длительное пребывание полуфабриката в кислых соках вызывает в нем сильное разрыхление структурных элементов дермы. В связи с этим при пользовании данными методами не применяли обезволашивания, связанного с сильным разрыхлением.

При выделке хлебной подошвы обезволашивание проводилось мучной болтушкой. Полуфабрикат в процессе обезволаживания поглощал кислоту, образующуюся вследствие брожения. Добавление соли препятствовало нажору. Перенесенное после удаления волоса в дубильные соки голье сильно разбухивалось и со временем сохраняло такое состояние в процессе дубления, чем и объяснялась сильная жесткость и большая толщина кожи.

При выделке соковой подошвы обезволашивание производилось швицеванием. Нажор при этом способе достигался путем обработки голья в соковом (бучильном) ходу. Сока этого рода

специально готовились из одубины с сыпен. В качестве дубильного материала для этих методов применялось ивовое и дубовое корье.

При выделке спиртовой подошвы обезволашивание производилось швицеванием или намазью по лицу. Состояние кислого нажора достигалось обработкой голя в 0,6%-ном растворе серной кислоты в течение 8—12 час., после чего полуфабрикат проходил соковый ход, а затем сыпню. В качестве дубителей в этом рецепте необходимы материалы, богатые танидами и содержащие мало нетаннидов.

При выработке подошвенной кожи для рантового крепления в дореволюционной России применялось обезволашивание золой. О сохранении нажора до полного прокраса в процессе дубления не заботились. Вследствие этого подошва получалась более мягкой.

Впоследствии дубление рантовой подошвенной кожи осуществлялось преимущественно соково-барабанным способом. Продолжительность сокового хода — 8—12 дней, продолжительность барабанного дубления — трое суток с жидкостным коэффициентом 3—3,5.

Производство подошвенной кожи для винтового крепления соково-сыпочно-барабанным методом, являясь более прогрессивным по сравнению с выделкой соковой и хлебной подошвенной кожи, все же имело ряд существенных недостатков. Очень продолжительное дубление требовало больших оборотных средств и значительных площадей заводских зданий, что ограничивало мощность заводов. Контроль процесса дубления был чрезвычайно затруднен. Сыпочный способ требовал значительного расхода рабочей силы и создавал тяжелые условия труда.

После Великой Октябрьской социалистической революции с первых же дней перехода предприятий в ведение государства возник вопрос о необходимости замены старых методов выделки жесткой подошвенной кожи более прогрессивными. Таким мог быть соково-барабанный метод Васильковского завода. Основным препятствием к широкому внедрению этого метода являлось существовавшее у ряда инженерно-технических работников промышленности предубеждение, что качество подошвенной кожи для винтового крепления, выработанной по соково-барабанному методу, ниже, чем качество подошвы спиртовой и соково-сыпочно-барабанной. Для изучения этого вопроса была в 1923 г. организована Подошвенная комиссия, закончившая свою работу в 1929 г.

Результаты работы комиссии показали, что соково-барабанным способом дубления вырабатывается подошва, не уступающая по носкости спиртовой подошве. После этого соково-барабанный метод был введен в практику производства.

Продолжительность сокового хода составляла 14—30 дней, с последующим дублением в барабане от 2 до 3 суток. В качестве

дубителей приме
с ивовым, сульф
Степень жес
дубления в бар
температура не
методов крепле
ката перед прок
Применявшаяся
была заменена
Специфичес
выработанной п
ской социалист
ностью дубящих
в них подверга
получалось оче
В первые г
революции мет
ний. Лишь оди
тывать мостовь
рованный экстр
высокой добро
рительного кач
щий меньшее
могли быть по
Характерн
сокового хода
отходных соко
свежие сока из
после сокового
бане при жид
24 г/л. Успех
регулирования
зом, чтобы в
барабанных
синтаны.
В 1937 г.
дубления пут
должительнос
ном дублении
27% при соко
Все изло
в технике вы
ского произво
тельность ду
этом отечест
крепления б
в отношении

дубителей применяли один дубовый экстракт или в комбинации с ивовым, сульфитцеллюлозным и синтанами.

Степень жесткости подошвы регулировалась: а) температурой дубления в барабанах (для подошвенных кож рантовых типов температура не превышала 38° , для подошвенной кожи винтовых методов крепления $39-42^{\circ}$); б) степенью увлажнения полуфабриката перед прокаткой (влажность, соответственно 18—20% и 22%). Применявшаяся первоначально отбелка содой и серной кислотой была заменена промывкой после дубления.

Специфические свойства мостовья, а следовательно, и юфти, выработанной по сыпчному способу в России до Великой Октябрьской социалистической революции, связаны с высокой кислотностью дубящих соков. Благодаря кислотности соков полуфабрикат в них подвергался дальнейшему разрыхлению. Поэтому мостовье получалось очень пластичным.

В первые годы после Великой Октябрьской социалистической революции методы выделки не претерпели значительных изменений. Лишь один завод в Ростове-на-Дону с 1925 г. начал вырабатывать мостовье чистобарабанным методом. Применяя сульфитированный экстракт, содержащий большое количество таннидов при высокой доброкачественности, завод получал мостовье удовлетворительного качества; при переходе на дубовый экстракт, содержащий меньшее количество таннидов, аналогичные результаты не могли быть получены, и способ был оставлен.

Характерным для соково-барабанного метода было применение сокового хода продолжительностью 8—10 дней с использованием отходных соков от барабанного дубления, в котором добавлялись свежие сока из экстракционной батареи или разваренный экстракт; после сокового хода следовало двух-трехсуточное дубление в барабане при жидкостном коэффициенте 3 и концентрации таннидов 24 г/л. Успех работы по этому методу зависел от правильного регулирования рН соков, которое должно было вестись таким образом, чтобы в полуфабрикате не получилось нажора. При соково-барабанных методах дубления кожи стали широко применяться синтаны.

В 1937 г. был осуществлен переход на чистобарабанный метод дубления путем введения предварительного хромирования, с продолжительностью дубления в барабанах 3—4 суток. При барабанном дублении сократились потери таннидов до 15% (вместо 20—27% при соково-барабанном методе дубления).

Все изложенное свидетельствует об успехах, достигнутых в технике выделки кожи в СССР. Если в условиях капиталистического производства почти за 40 лет (с 1871 по 1910 г.) продолжительность дубления была сокращена в среднем с 8 до 4 мес., при этом отечественные дубители при выделке подошвы для винтового крепления были заменены импортными и ничего не было сделано в отношении улучшения условий труда рабочих, при советской

власти всего лишь за 20 лет продолжительность дубления была сокращена со 110 до 4 дней, значительно улучшены условия труда рабочих и производство полностью построено на использовании отечественных дубителей.

В настоящее время в СССР применение для дубления одних только растительных экстрактов является редким исключением.

5. РАСХОД И БАЛАНС ТАННИДОВ

Количество таннидов, необходимое для нормального проведения процесса дубления, определяется содержанием их в коже, найденным опытным путем и узаконенным соответствующими ГОСТ на кожу, а также потерями, зависящими от применяемого способа дубления и мероприятий по использованию отходных соков.

Обычно расход таннидов выражают в процентах от веса голяя или веса готовой кожи. Последнее менее правильно, так как весовой выход кожи зависит от многих причин, не связанных непосредственно с дублением (наполнение, жирование и др.).

Под балансом таннидов обычно понимают расчет прихода и расхода материалов, содержащих танниды, а также прирост или исчезновение таннидов, не связанных с изменением количества материала, а являющихся результатом внутренних изменений вещества или несовершенством применяемых методов анализа.

Общий расход таннидов складывается из таннидов в коже и потерь. Танниды в коже находятся в виде связанных дубящих ($T_{св}$), а также частично входят в состав вымываемых ($T_{вым}$), выраженных в процентах от веса кожи. В пересчете на голье танниды в коже (T_k), составят:

$$T_k = \frac{(T_{св} + T_{вым}) \cdot B_{к/г}}{100},$$

где $B_{к/г}$ — выход кожи из голяя.

Другая часть расходуемых таннидов — потери, выраженные в процентах от веса голяя:

- 1) при разварке экстракта (за счет сульфитирования и температурных воздействий);
- 2) с грязевыми осадками в сборниках разваренного экстракта и дубильных соков;
- 3) в результате разбрызгивания при перекачке и перегрузке полуфабриката с фазы на фазу;
- 4) в отработанных соках, сливаемых в канализацию;
- 5) в промывных водах от промывки кож после дубления;
- 6) в соках, отжатых под гидродпрессом;
- 7) в результате окислительных и ферментативных процессов, приводящих к разрушению таннидов; при ускоренных методах дубления эти потери минимальны.

Таким образом, потери во многом зависят от вида кожи, при-

меняемого метода дубления. Так, например, при дублении (например, концентрации таннидов) потери будут от букета и методов дубления. Последняя группа дубителей для дубления обращена для дубления от безвозвратных вратных и, или в современных таннидов (T_p) таннидов общего их расхода. Следовательно, для дубления, в п...

$$T_p =$$

В покрытие тракт в пересчете также частично таннидов (зевых соков ($T_{зр}$), составляет собой д... Таким образом, таким образом:

Баланс таннидов

Как показывает уравнение факта в барабане, в порошок, так как прочно удерживаются танниды, связанные таннидами, надо подходить к меньшей дозе. При дозировании (например, содержания голяя)

меняемого метода дубления и характера применяемых дубителей. Так, например, потери по пункту 4 будут зависеть от способа дубления (например, кольцевой), жидкостного коэффициента и концентрации таннидов; по пункту 5 — от вида кожи (для юфти эти потери будут относительно больше); по пункту 1 — в основном от букета и метода разварки экстракта: по пунктам 2, 5 и 6 — от тщательности проведения мероприятий по использованию отходов. Последняя группа потерь (п. 2, 5, 6) частично может быть возвращена для дубления новой партии голья, поэтому в отличие от безвозвратных эти потери могут быть названы возвратными, или временными, потерями.

В современных условиях ускоренных методов дубления потери (ΣT_n) таннидов составляют на различных заводах от 5 до 20% общего их расхода.

Следовательно, общий расход таннидов (T_p), необходимых для дубления, в процентах от веса голья составит:

$$T_p = T_k \cdot \frac{100}{100 - \Sigma T_n} = \frac{(T_{cv} + T_{взм}) B_{к/2}}{100 - \Sigma T_n}.$$

В покрытие величины T_p на заводе расходуется свежий экстракт в пересчете на танниды (T_s , в процентах от веса голья), а также частично танниды промывных вод ($T_{пром}$) и танниды грязевых соков ($T_{гр}$ — получены от разварки дубильной грязи). T_s представляет собой действительный расход таннидов на дубление.

Таким образом, приходная сторона будет выглядеть следующим образом:

$$T_p = T_s + T_{пром} + T_{гр}.$$

Баланс таннидов должен соответствовать равенству:

$$T_s + T_{пром} + T_{гр} = \frac{(T_{cv} + T_{взм}) \cdot B_{к/2}}{100 - \Sigma T_n}.$$

Как показал Д. Н. Жемочкин [15], правая часть в этом уравнении фактически всегда больше для кожи, выдубленной в барабане, в сравнении с балансом, приведенным для гольевого порошка, так как часть нетаннидов, поглощенных гольем, настолько прочно удерживается кожей, что определяется при анализе как связанные танниды. Если учитывать их, то соответственно можно уменьшить расход T_s . Однако к уменьшению норм расхода таннидов надо подходить осторожно, так как хотя кожа, выдубленная при меньшей дозировке таннидов, и будет соответствовать по нормам ГОСТ, она может иметь более низкий выход по весу и толщине.

При дозировании таннидов на отдельные откромленные участки голья (например, полы, воротки и чепрак) необходимо учитывать особенности строения этих топографических участков, процентное содержание гольевого вещества в них и весовой выход.

Более подробно расчет баланса таннидов производится при желании определить расход таннидов и концентрации по отдельным стадиям процесса дубления (фазам и т. п.).

Аналогично вышеизложенному производится расчет баланса таннидов при комбинированных методах дубления (см. главу XIII), с участием растительных экстрактов и искусственных дубителей.

6. АППАРАТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ДУБЛЕНИЯ

Наиболее распространенным способом дубления в СССР является дубление в барабанах, которые и являются основным типом аппаратов в дубильных цехах кожевенных заводов.

При дублении кож для низа обуви и юфти на большинстве заводов применяется подвесной барабан БГА [16].

Удовлетворяя кожевников в технологическом отношении, этот тип барабанов имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что до сих пор не удается механизировать весьма трудоемкие операции по загрузке и выгрузке обрабатываемого полуфабриката. В целях механизации загрузочно-разгрузочных работ было предложено использовать для дубления заглубленные барабаны типа рамного [17] и контейнерного [16, 18]. Однако данная аппаратура не позволяет проводить операции на малых жидкостных коэффициентах и оказывает значительно меньшее, в сравнении с барабаном БГА, механическое воздействие на полуфабрикат, в особенности контейнерный барабан, из-за наличия перегородки вдоль оси барабана.

Указанные недостатки отсутствуют в заглубленном барабане люлечного типа, установленном на московском кожевенном заводе имени Тельмана. Принципиальная схема аналогичного «универсального» барабана была разработана Л. П. Гайдаровым в 1949 г. в Московском технологическом институте легкой промышленности имени Л. М. Кагановича [19]. Отличительной особенностью такого «универсального» барабана является то, что полуфабрикат находится в свободном состоянии и перемещается во всем объеме решетчатого цилиндра, вращающегося в чане. Загружается и выгружается полуфабрикат каркасной сеткой, устанавливаемой в барабане. Данная конструкция барабана позволяет проводить операции на жидкостных коэффициентах, предусмотренных единой методикой, так как полуфабрикат находится все время в омывающей его жидкости.

В этом отношении, так же как и по степени механического воздействия, «универсальный» барабан по своему действию на БГА. Принципиально возможно использовать для процессов дубления проходной секционный барабан конструкции А. В. Андреева с внесением в него усовершенствований, предложенных П. В. Явшицом, и барабан с торцевым днищем завода имени Радищева [20].

Дубление в с
меров; загрузка
шесты, осуществл
также используют
Мероприятия
правлены на устр
барабанами, откр
последних.

Наиболее ра
вакуум-бочек, ис
В тех случаях, к
чего в чан, необ
с возможностью
ни дубильных с
ности, предусмот
практических ин
цехах. В частнос
в чанах вредных
слуском рабочег

Все вращаю
отражение, отк
вано с пусков
щается рабочем
верхность.

Полы дуби
вая грязь, прол

1. И. Б. Б
кожевенной техно
2. Г. А. А
лении, Гизлегпро
3. Г. А. А
венно-обувная пр
4. Г. А. А
ления с коллаге
процессов), ВНИ
5. Л. П. Г
термостойкость к
6. Г. И. К
промышленность
7. А. Н. М
конференции по
1947.
8. Г. И. К
маллюлозного э
№ 4, 1948, стр.

Дубление в соковом ходе проводится в чанах различных размеров; загрузка и разгрузка сразу всей партии, завешанной на шесты, осуществляются тельфером или краном. Барабаны и чаны также используются и при комбинированных методах дубления.

Мероприятия по технике безопасности в дубильном цехе направлены на устранение опасности при работе с вращающимися барабанами, открытыми чанами сокового хода, а также при чистке последних.

Наиболее рациональным для чистки чанов является применение вакуум-бочек, исключаяющих необходимость спуска рабочих в чан. В тех случаях, когда для ремонта чана требуется опускание рабочего в чан, необходимо помнить о серьезной опасности, связанной с возможностью отравления газами, выделяющимися при разложении дубильных осадков в чанах, и принять ряд мер предосторожности, предусмотренных в правилах по технике безопасности и практических инструкциях по безопасной работе в дубильных цехах. В частности, необходимо предварительно проверить, нет ли в чанах вредных газов и промыть чан сильной струей воды перед спуском рабочего в чан.

Все вращающиеся части барабанов должны иметь надежное ограждение, открытие и закрытие которого должно быть блокировано с пусковым устройством барабана. Категорически запрещается рабочему влезать в барабан или становиться на его поверхность.

Полы дубильного цеха необходимо содержать в чистоте, смывая грязь, пролитые дубильные соки и экстракты.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Басс, Механизм дубильного процесса, Труды конференции по кожевенной технологии (теория процессов), ВНИТОкожобувмех, 1947.
2. Г. А. Арбузов, Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлегпром, 1941.
3. Г. А. Арбузов, С. И. Соколов и А. Н. Михайлов, «Кожевенно-обувная промышленность», № 1, 1933, стр. 42.
4. Г. А. Арбузов, Взаимодействие таннидов органического происхождения с коллагеном, Труды конференции по кожевенной технологии (теория процессов), ВНИТОкожобувмех, 1947.
5. Л. П. Гайдаров, С. В. Пастухова, Влияние вымываемых на термостойкость кожи, «Легкая промышленность», № 10, 1949, стр. 23.
6. Г. И. Кутянин, К вопросу о носкости подошвенной кожи, «Легкая промышленность», № 10, 1949, стр. 25.
7. А. Н. Михайлов, Современное состояние теории дубления, Труды конференции по кожевенной технологии (теория процессов), ВНИТОкожобувмех, 1947.
8. Г. И. Кутянин, Характер связывания дубящих веществ сульфит-целлюлозного экстракта и синтанов с коллагеном, «Легкая промышленность», № 4, 1948, стр. 22.

9. А. Л. Зайдес и С. И. Соколов, Исследование структурных изменений в коллагеновых волокнах в результате дубления, Сборник «Строение и физико-механические свойства каучука, коллагена и производных целлюлозы», Гизлегпром, 1937.
10. П. Я. Френкель и А. Н. Михайлов, Проницаемость голя как показатель подготовленности полуфабриката к ускоренному дублению танинами, Сборник работ ЦНИКП, № 17, стр. 44, 1950.
11. Н. В. Чернов, Курс технологии кожи, часть II, Гизлегпром, 1939.
12. Технология экстрактивного производства, под редакцией М. И. Хадыка, Гизлегпром, 1935.
13. С. А. Павлов, Влияние нейтральных солей на белковые вещества шкуры, Труды Всесоюзного института кожевенной промышленности имени Л. М. Кагановича, вып. 1, 1938.
14. В. С. Люкшин и Н. В. Чернов, Соковый ход с ежедневным передавливанием определенной части объема, «Известия ЦНИКП», № 6—7, 1932, стр. 27.
15. Д. Н. Жемочкин, Баланс танидов при ускоренном методе дубления, Сборник работ ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 59.
16. М. М. Майзель и др., Машины и аппараты кожевенного и мехового производства, Гизлегпром, 1950.
17. Б. Р. Фридман, Дубление жестких кож в заглубленном барабане на рамах, «Легкая промышленность», № 10, 1948, стр. 15.
18. Ю. Я. Маргулис, Опыт дубления кож в контейнерах, «Легкая промышленность», № 2, 1950, стр. 33.
19. Л. П. Гайдаров, Барабан для мокрых операций кожевенного, мехового и овчинно-шубного производства, Авторское свидетельство № 88151.
20. С. Я. Саламанов и К. М. Присадский, Новый аппарат для обработки шкур в растворах, «Легкая промышленность», № 6, 1952, стр. 39.

КОМ

Комбинир
проводимое при п
смешанными раст
в следующих одна
дубления служит
АН или дубление
с последующим д
Комбинирова
рения процесса д
вой коже суммы
выдубленных раз
пользовании; 3)
шевления проду
нормируемых ГО
кожи растительн
нием приводит к
и т. п.

1. КОМБИ

В зависимо
различное назн
мер, синтаны «
разварке расти
растворимых.
Кроме того
обуви винтовы
от общего ко
ускоряют прои
в смеси, кром
сульфитцеллю
в букете дуб
допускается

Глава XIII

КОМБИНИРОВАННОЕ ДУБЛЕНИЕ

Комбинированным дублением называется дубление, проводимое при помощи различных дубителей как в одной стадии смешанными растворами, так и растворами отдельных дубителей в следующих одна за другой стадиях. Примером комбинированного дубления служит дубление на смеси дубового экстракта с синтаном АН или дубление сначала в растворе основного сульфата хрома с последующим додубливанием в растворе дубового экстракта и т. д.

Комбинированное дубление осуществляется в целях: 1) ускорения процесса дубления; 2) улучшения качества — придания готовой коже суммы положительных свойств, характерных для кож, выдубленных различными дубителями при индивидуальном их использовании; 3) применения более дешевых дубителей для удешевления продукции при сохранении качественных показателей, нормируемых ГОСТ. Например, при сохранении основных свойств кожи растительного дубления комбинирование с хромовым дублением приводит к повышению термостойкости, повышению носкости и т. п.

1. КОМБИНИРОВАНИЕ ТАННИДОВ С СИНТАНАМИ

В зависимости от типа применяемого синтана он может иметь различное назначение при комбинированном дублении. Так, например, синтаны «легкого» типа — АН, АК и т. п. — используются при разварке растительных экстрактов для уменьшения количества нерастворимых.

Кроме того, будучи введены в букет при дублении кож для низа обуви винтовых методов крепления в количестве до 20% дубящих от общего количества расходуемых таннидов, они значительно ускоряют процесс дубления. Для кож рантовых методов крепления в смеси, кроме синтана АН, можно применять до 25% дубящих сульфитцеллюлозного экстракта. При выделке юфти участие в букете дубящих синтана АН и сульфитцеллюлозного экстракта допускается в количестве до 40%.

В случае применения синтанов «тяжелого» типа — Аф, Пл или СПС, их доля участия в букете может быть доведена до 50% по таннидам и для некоторых типов кожи даже до 100%.

Необходимо помнить, что во всех случаях применения в букете искусственных дубителей в настоящее время для дубления используют предварительно хромированное голье (см. ниже).

2. КОМБИНИРОВАНИЕ С ХРОМОВЫМ ДУБЛЕНИЕМ

Комбинирование дубления сложными органическими дубящими веществами с хромовыми солями практически бывает следующих видов:

1. Предварительное дубление хромовыми солями (хромирование) с последующим дублением таннидами или таннидами в смеси с синтанами.

2. Предварительное дубление таннидами или таннидами в смеси с синтанами с последующим дублением хромовыми солями.

3. Предварительное хромирование с последующим дублением сложными органическими веществами (таннидами или сульфитцеллюлозным экстрактом) и додубливанием хромовыми солями.

4. Дубление таннидами или таннидами в смеси с синтанами в две стадии с промежуточным дублением хромовыми солями.

Предварительная обработка хромовыми солями и позволяет в значительной степени ускорить дубление вследствие применения растительных дубильных соков более высокой концентрации. Этот метод является одним из основных при переходе на чистобарабанное дубление.

Применение концентрированных растворов растительных дубильных экстрактов возможно в тех случаях, когда голье подготовлено соответствующим образом, т. е. ему сообщена высокая проницаемость. П. Я. Френкель и А. Н. Михайлов, применяя разработанный ими метод исследования проницаемости голья [1], установили, что хромированный полуфабрикат обладает высокой необратимой проницаемостью. Величина и необратимость проницаемости хромированного полуфабриката зависят от кислотности полуфабриката и степени хромирования.

Кислотность полуфабриката зависит от суммарного количества кислоты, поглощаемой в процессе пикелевания и хромирования. Необходимая степень кислотности может быть достигнута либо относительно слабым пикелеванием, когда рН реза голья находится около 5, или путем завершения хромирования на соках повышенной основности (нейтрализация). Второй путь менее удобен, так как сквозная нейтрализация в производственных условиях трудно осуществима. Кроме того, при нейтрализации может получиться высокая основность лицевого слоя и, как следствие этого, стяжка.

Увеличение ра
относительно сказывается
форма, независимо
система становится
меняется в меньш
Это явление с
действуя с колл
ентов белка бол
вязями и опреде
ую необратимую
рающей проница
Таким образо
ют, что ускорен
временных мето
ированию струк
ояние, обеспечи
Н. И. Чечен
начивания студ
ми, сульфитцел
то ускорение пр
абриката, обра
дубливании ра
щаемости стру
тенок капилляро
растворов растит
Свойства к
степени зависят
в большом коли
краснодубной,
статение износу
ных, выше, чем
Предварите
нием дает еш
изируют новы
проки кожи, з
вой подготовки
Так, напри
дубления необх
нейтрализацию
ных солей из п
проведения
седельных к
ным, при хр
эффект, та
удлинений в
Для дости
пикелевание по

Увеличение расхода окиси хрома на задубливание голья благоприятно сказывается на его проницаемости. При расходе 3% окиси хрома, независимо от кислотности полуфабриката, капиллярная система становится устойчивой к промывке, т. е. проницаемость изменяется в меньшей степени.

Это явление объясняется тем, что хромовые соединения, взаимодействуя с коллагеном, образуют из лабильных структурных элементов белка более жесткую структуру с прочными поперечными связями и определенной системой капилляров, что и создает высокую необратимую проницаемость. Подтверждается это также корреляцией проницаемости с повышенной температурой сваривания.

Таким образом, П. Я. Френкель и А. Н. Михайлов предполагают, что ускорение проникновения таннидов в голье в условиях современных методов дубления обусловлено тем, что благодаря хромированию структура полуфабриката приведена в физическое состояние, обеспечивающее высокую проницаемость.

Н. И. Чеченев, пользуясь методом измерения краевых углов смачивания студней желатины, обработанных хромовыми экстрактами, сульфитцеллюлозным экстрактом и таннидами, предполагает, что ускорение прокраса хромированного полуфабриката или полуфабриката, обработанного сульфитцеллюлозным экстрактом, при додубливании растительными таннидами зависит не только от проницаемости структуры, но также объясняется гидрофобизацией стенок капилляров, что делает возможным глубокое проникновение растворов растительных экстрактов в толщу голья.

Свойства кожи комбинированного дубления в значительной степени зависят от количества примененных хромовых солей. При небольшом количестве окиси хрома (до 1%) кожа ближе подходит к красnodубной, но имеет более мягкое и полное волокно. Сопро-тивление износу комбинированной кожи, при прочих равных условиях, выше, чем кожи, дубленной одними таннидами.

Предварительное хромирование голья перед растительным дублением дает еще ряд других преимуществ, однако наряду с этим возникают новые, присущие хром-растительному методу дубления пороки кожи, зависящие почти целиком от способа предварительной подготовки голья.

Так, например, для успешного проведения хром-растительного дубления необходимо полное обеззоливание, понимая под этим как дубления необходимо полное обеззоливание, понимая под этим как нейтрализацию голья, так и возможно большее удаление кальциевых солей из полуфабриката; это обеспечивает стандартность условий проведения пикелевания. Исключение для подошвенных и шор-ных седельных кож процесса мягчения, ранее считавшегося необходимым, при хром-растительном дублении также дает положительный эффект, так как этим достигается уменьшение стяжки, отмина и удлинений в готовой коже.

Для достижения нормальной проницаемости полуфабриката пикелевание полностью обеззоленного голья необходимо проводить

быстро, расходуя ограниченное количество кислоты, с тем, чтобы рН наружных слоев был в пределах 3,6—3,8, а внутреннего — 5—6.

С другой стороны, слишком короткое и недостаточное пикелевание голя приводит к тому, что хромовые соединения фиксируются в поверхностных слоях, не проникая внутрь. В готовой коже, дубленной таннидами, наблюдают в разрезе в среднем слое непродубленную белую полосу. При высоких температурах додубливания, порядка 45°, непродубленная хромом полоска сваривается, и при последующем гидролитическом расщеплении ее может иметь место расслоение кожи.

Возможность появления в одной партии кож со стяжкой лица и без стяжки является результатом неодинаковой степени пропикелеванности полуфабриката. Как правило, стяжка лица бывает на более тонких и менее плотных участках кожи, получивших излишнюю обработку пикелем. Во избежание этого необходимо обращать особое внимание на тщательность подбора производственных партий по толщине и плотности шкур.

Практическое выполнение комбинированного дубления проводится в большинстве случаев чистобарабанным способом. Хромовое дубление выполняется обычно на отработанной пикельной жидкости, но дача окиси хрома уменьшается до пределов 0,4—0,8% от веса голя. Основность хромового экстракта 39—42%.

Основность хромового сока в конце дубления повышается введением кальцинированной соды (0,1% от веса голя в 5%-ном растворе) или сульфита (до 2% от веса голя). Дача сульфита предпочтительней, так как он в большей степени, чем сода, предохраняет от образования стяжки лицевого слоя. Температура сваривания хромированного голя должна быть в пределах 76—80°. Отработанный хромовый сок может быть три раза использован для составления пикельного раствора.

По вопросу необходимости нейтрализации после хромирования единого мнения нет. Ряд исследователей считает, что при обычных пикелях и соответствующем подборе рН растительного дубильного сока можно не делать нейтрализацию, в этом случае часть кислоты вымывается дубильным соком. По мнению других исследователей, при отсутствии нейтрализации в коже остается свободная кислота, которая может действовать разрушающе на кожу при хранении.

Кроме того, вымывание хрома в процессе додубливания таннидами происходит более интенсивно из не нейтрализованного полуфабриката.

Инженерно-технические работники завода имени Тельмана [2] считают, что длительная пролежка хромированного полуфабриката перед додубливанием таннидами не является полезной, в особенности для трудно поддающихся расправке пол и воротков. Продолжающееся в процессе пролежки связывание хромовых соединений фиксирует структуру, а следовательно, и складки на полуфабри-

Кож, которые в процессе дубления. Выделяются танины, которые в процессе дубления нейтрализуются. При предварительном дублении танинов в коже, которые в процессе дубления нейтрализуются. При предварительном дублении танинов в коже, которые в процессе дубления нейтрализуются.

При предварительном дублении танинов в коже, которые в процессе дубления нейтрализуются. При предварительном дублении танинов в коже, которые в процессе дубления нейтрализуются. При предварительном дублении танинов в коже, которые в процессе дубления нейтрализуются.

Скорость и эффективность дубления зависят от многих факторов, в том числе от количества танинов, используемых в процессе дубления. Чем больше танинов, тем быстрее идет процесс дубления.

Как установлено, для объяснения результатов дубления необходимо учитывать влияние многих факторов, в том числе и количества танинов, используемых в процессе дубления.

Увеличение количества танинов в процессе дубления приводит к ускорению процесса дубления. Однако следует учитывать, что слишком большое количество танинов может привести к образованию стяжки.

Увеличение количества танинов в процессе дубления приводит к ускорению процесса дубления. Однако следует учитывать, что слишком большое количество танинов может привести к образованию стяжки.

Д. Н. Жидков, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ кожи, Москва.

каты, которые в последующих операциях уже не поддаются разглаживанию. Выделяющаяся из хромовых соединений кислота, не подвергнутая нейтрализации, препятствует нормальному проникновению танидов в полуфабрикат.

При предварительном дублении хромовыми солями в виде катионных комплексов и последующем дублении таннидами количество необратимо связанных танидов увеличивается, количество связанных водовываемых уменьшается по сравнению с кожей растительного дубления. При додубливании таннидами часть поглощенных хромовых соединений из кожи вымывается. Количество вымываемых хромовых соединений зависит от промежутка времени, прошедшего между хромовым и растительным дублением: чем меньше этот промежуток, тем больше вымывается хрома [3].

Скорость и величина вытеснения соединений хрома из полуфабриката зависят также от pH растворов, применяемых для додубливания, величины действующей массы танидов и нетанидов, продолжительности операции додубливания и механических воздействий. Чем более кислый раствор, ниже доброкачественность и длительнее процесс додубливания, тем интенсивнее происходит вытеснение хрома из полуфабриката.

Как установлено Л. П. Гайдаровым, вымывание хромовых соединений объясняется образованием новых комплексных соединений вследствие вытеснения групп белка, прореагировавших с хромовым комплексом, высокодисперсными таннидами или синтанами. И. П. Страхов [4] считает, что большое участие в этом процессе принимают нетаниды.

Увеличение необратимо связанных танидов может быть объяснено тем, что амфотерная группировка боковых цепей раскрыта. Однако свести это увеличение только к действию пикеля вряд ли возможно. Вероятнее всего, что связывание хрома с карбоксильной группой облегчает реакцию растительных танидов с аминогруппой, в силу чего за один и тот же промежуток времени связывается больше танидов.

Увеличение необратимо связанных танидов также происходит вследствие образования на поверхности структурных элементов не растворимых таннатов хрома, соединений сложной комплексной природы. Этим объясняется уменьшение связанных водовываемых и адсорбированных танидов.

Чем больше введено в голые хрома, тем большее количество необратимо связанных содержит кожа после додубливания таннидами.

Д. Н. Жемочкин [5] в результате многочисленных наблюдений над балансом танидов при ускоренном хром-растительном методе дубления установил наличие прироста танидов в коже за счет нетанидов (в среднем 24,4% относительных). При медленном чистодубливании (в среднем 24,4% относительных).

растительном методе дубления это явление раньше не наблюдалось. Д. Н. Жемочкин объясняет это явление тем, что кожа, обладая сложной волокнистой структурой, может при обработке в барабане поглощать и удерживать вещества, которые не способны поглощаться и удерживаться измельченным в порошок гольем. Однако при хром-растительном дублении необходимо также учитывать возможность внутрикомплексного взаимодействия таннидов с хромовыми соединениями, связавшимися с коллагеном.

Предварительное дубление анионными комплексами снижает при последующем додубливании количество необратимо связанных растительных таннидов, что вполне понятно, поскольку связывание и анионных комплексов и растительных таннидов происходит с одними и теми же группами коллагена, а взаимодействие таннидов с анионными комплексами менее интенсивно, так как таннидам труднее вытеснить анионы, обладающие большей способностью к вхождению во внутреннюю сферу комплекса.

Работы П. Ф. Шипкова [6] показали, что степень вымывания хрома зависит от природы дубильного сока. В порядке убывающей способности вытеснять хром исследованные П. Ф. Шипковым дубильные соки располагаются в следующие ряды:

еловый > дубовый > квебрахо;

при хромировании анионными комплексами (сульфито- и оксалато-хромкомплексы):

еловый > квебрахо > дубовый.

Максимум связывания растительных таннидов в зависимости от рН дубильного сока при хромировании катионными комплексами сдвигается вправо — с рН-2 к рН-4—4,5. Хромирование анионными комплексами изменения максимума не вносит.

Предварительное дубление таннидами, преследующее цель продубить полностью только рыхлые участки кожи, с последующим додубливанием полуфабриката хромовыми соединениями, разрабатывалось Н. Н. Кожевниковым [7, 8] как «многослойное» дубление. Толстые участки в чепрачной части кожи внутри имели светлую полоску волокон, продубленных только хромовыми солями. Многослойное дубление преследовало цель выровнять свойства кожи в плотных и рыхлых участках. Применялось оно для выделки юфти и кожи для погонялочных ремней [9]. При увеличении дозировки хромовых солей в последующем хромовом дублении можно вырабатывать термостойкую юфть, пригодную для пошивки обуви методом горячей вулканизации. Однако использование хромовых солей при непосредственном додубливании кожи, дубленной таннидами, проходит нерационально. Лучшие результаты полу-

Комб
наются при введе
дубления. Одним из
года дубления явл
ительного дублен
дубливании хромо
лица в последую
уменьшение данно
между двумя стад
Н. Н. Кожевн
кого хромо
дубления. При этом
большего расхода
после тщательной
В настоящее врем
лении термостой
Двойное хро
Великой Отечеств
ищем промежу
экстракт. Посл
резко сокращено
термостойчивых
показателями, че
хромированием.
В. В. Колес
работан метод в
ванием между
Авторы мето
значительно бол
лами и «тяжел
додубливания го
шая выход площ
той стадии дуб
шади и категор
В период В
дач была экон
решающих эту
дубления,
Д. Н. Жемочк
завода — лауре
Метод сух
галь (0,5—0,8
240 г/л) при
после хромиро
ни прессован
25° в конце
Расход таннид

чаются при введении тщательной промывки после растительного дубления. Одним из существенных недостатков «многослойного» метода дубления является стяжка лица, образуемая в процессе растительного дубления и затем усиливаемая и фиксируемая при дублении хромовыми солями. В данном случае устранить стяжку лица в последующих операциях весьма затруднительно. Некоторое уменьшение данного порока достигалось промежуточной разводкой между двумя стадиями дубления.

Н. Н. Кожевников [8] также широко применял метод двойного хромового дубления: до и после растительного дубления. При этом методе лучшие результаты получались в случае большего расхода окиси хрома во второй фазе хромового дубления после тщательной промывки кож хром-растительного дубления. В настоящее время двойное хромирование применяется при изготовлении термоустойчивой кожи для стелек.

Двойное хромирование также широко использовалось в период Великой Отечественной войны при выделке термоустойчивой юфти, причем промежуточное дубление проводилось сульфитцеллюлозным экстрактом. После окончания войны применение этого метода было резко сокращено в связи с разработкой новых способов выработки термоустойчивых кож, обладающих более высокими качественными показателями, чем юфть сульфитцеллюлозного дубления с двойным хромированием.

В. В. Колесником, Е. С. Овечкисом и М. Ш. Овруцким разработан метод выделки кожи с промежуточным хромированием между двумя стадиями растительного дубления.

Авторы метода исходили из того, что хромовое дубление дает значительно бóльшую усадку размеров кожи, чем дубление танидами и «тяжелыми» синтанами, и, будучи применено вначале для задубливания голя, необратимо фиксирует структуру кожи, уменьшая выход площади и толщины кожи. Поэтому применение в первой стадии дубления танидов дает лучший выход кожи по площади и категориям.

В период Великой Отечественной войны одной из основных задач была экономия танидов, что вызвало разработку методов, решающих эту задачу. К ним относится метод сухого дубления, предложенный лауреатом Сталинской премии Д. Н. Жемочкиным [10, 11], метод Новосибирского завода — лауреата Сталинской премии И. Б. Басс [12] и метод Щербаковского завода — лауреата Сталинской премии В. Н. Александрова [13, 14].

Метод сухого дубления состоит в обработке хромированного голя (0,5—0,8% Cr_2O_3) танидами высокой концентрации (около 240 г/л) при малом жидкостном коэффициенте (0,6—0,8). Голя после хромирования предварительно проходило хорошее обтекание или прессование. Температура в барабане в начале дубления 20—25°, в конце 45—48°. Продолжительность дубления 24—36 час. Расход танидов при этом методе может быть доведен до 15% от

веса голя, но при таком расходе получается меньший весовой выход и некоторое снижение толщины кожи (5—7%). При дозировке таннидов в 20% от веса голя результаты близки к результатам обычного барабанного метода при дозировке таннидов в 30%. Потери таннидов — 2,6%.

Сущность метода заключается в том, что при малом жидкостном коэффициенте полуфабрикат испытывает сильные механические воздействия, увеличивающие всасывание дубильного сока. Увеличению всасывания способствует обтекание или прессование хромированного полуфабриката. С другой стороны, высокая концентрация и высокая температура ускоряют диффузию в толщу структурных элементов, на поверхности которых происходит сорбция и связывание таннидов. Первоначальная высокая температура дубления позволяет применять экстракт, разваренный без добавления сульфита, что уменьшает потери таннидов. Кроме того, при высокой концентрации полуфабрикатом поглощаются нерастворимые дубильного сока, частично теряющиеся в фазном барабанном дублении.

Очень важным моментом является также подбор pH голя перед хромированием и после него. Эта величина установлена равной 4,5—5,0 (лучше ближе к 5). При такой величине pH сорбция и связывание таннидов проходят менее интенсивно, пути диффузии не закрываются и прокрас происходит интенсивно, распределение таннидов по толще полуфабриката получается значительно равномернее, чем в фазном методе. Ниже показаны результаты анализа распределения таннидов по слоям кож, выдубленных сухим методом и обычным фазным (в процентах от веса кожи):

	Кожа сухого дубления	Кожа фазного дубления
Лицевой слой	30,4	33,7
Средний	31,5	30,3
Слой вблизи бахтармы	31,2	33,5

К недостаткам этого метода относится большое напряжение во всех ответственных деталях барабана, вызываемое малым жидкостным коэффициентом при нормальной загрузке барабана. Это обстоятельство приводит к быстрому износу деталей и частым поломкам при нормальной загрузке. Безопасной нагрузкой для обычного барабана «Гигант» при методе сухого дубления является около 1,5 т голя; увеличение загрузки до 7,5 т в барабан «Гигант», равно как и применение барабана уменьшенного диаметра, улучшает работу оборудования, но увеличивает продолжительность процесса дубления. Таким образом, широкое применение сухого дубления связано с подбором соответствующей аппаратуры. По мнению Д. Н. Жемочкина, более подходящими являются барабаны малого размера.

Методика Новосибирского завода предусматри-

вала после хромирования (расход окиси хрома 0,8% от веса необеззоленного голья) нейтрализацию сульфитом. Хромированный полуфабрикат проходит заличку на сливных соках. Дубление производится при жидкостном коэффициенте 2 на отработанном соке от предыдущей партии; температура 45°; в отработанный сок добавляют измельченный сухой экстракт с 6% сульфита (от веса экстракта). Дозировка экстракта — 16—18% (от веса необеззоленного голья). Экстракт вводят в два приема (второй раз через 16 час.). При развесах сырья в 20 кг продолжительность дубления составляет 20—48 час. Потеря танидов около 5%. При использовании этого метода у части кож наблюдается в огузке полоска около $\frac{1}{4}$ толщины кожи, не прокрашенная растительными танидами.

При описанном методе, благодаря исключению разварки экстракта, использованию отходных соков и некоторому уменьшению выхода, получается экономия танидов. Ускорение прокраса связано с дублением голья, имеющего высокое значение pH.

По методике Щербаковского завода вначале применялось не хромированное голье, но прошедшее пикелевание. pH голья после пикелевания 4,2—4,5. Дубление проводилось при жидкостном коэффициенте 2, в две фазы. Сока головной фазы составляют из специально приготовленного экстракта и воды из расчета дозировки танидов 21% от веса необеззоленного голья. Температура дубления в соках головной фазы 30°. Дубление начальной фазы — на отработанных соках головной фазы; температура 20—25°. Общая продолжительность дубления для сырья развесов 18—20 кг двое суток.

Специальная обработка экстракта при разварке заключается в уменьшении расхода сульфита (3% от веса экстракта) и применении при разварке 1,5—2,0% (от веса экстракта) сульфированной ворвани или ализаринового масла.

Из-за необходимости получения кожи с повышенной гигротермической устойчивостью после пикелевания стали применять хромирование.

При дальнейшем изменении метода для разварки вместо воды стали применять сливной сок начальной фазы. При таком выполнении метод получил название кольцевого.

Основой кольцевого метода дубления является: а) замкнутая система сокооборотов (принцип кольца), заключающаяся в возврате отработанных соков после дубления на разварку свежего экстракта, б) дубление концентрированными соками с пониженной доброкачественностью порядка 38—42 в одну фазу и 25—27 — на первой фазе при двухфазном дублении.

Вследствие механических потерь при перекачке соков, отставании и т. п. для разварки используется 60—65% отработанных соков и до 40% добавка чистой воды. Резкого понижения доброкачественности рабочих соков после нескольких партий не происходит, так как перед разваркой отработанные соки имеют относи-

тельно постоянную доброкачественность порядка 10—13, свежий дубильный экстракт имеет также почти постоянную доброкачественность и поэтому количество таннидов в соках остается все время примерно постоянным [5]. Однако все же в отработанных соках накапливаются минеральные вещества, и это вынуждает через 12—14 партий менять сока и разварку экстракта для очередной партии вести на воде. В случае применения сульфитцеллюлозных экстрактов необходимо менять отработанные сока чаще. При содержании в смеси синтанов до 20% (по таннидам) достаточно менять «кольцо» $1\frac{1}{2}$ —2 раза в квартал.

Для кольцевого метода дубления характерно ускорение прокраса, которое обусловлено применением соответствующим образом подготовленного голя (рН голя 4,5—5) и более высокой дисперсности дубящего сока, связанной с наличием в нем сульфированного жира.

Кроме улучшения диффузии, дубление на соках с пониженной доброкачественностью исключает возможность появления задуба и значительно уменьшает случаи появления стяжки лицевого слоя, что дает возможность менять в смеси до 60—80% (по таннидам) старого экстракта.

Возврат отработанных соков на разварку экстракта позволяет экономить от 7 до 12% таннидов от общего их расхода.

Ряд положений, выдвинутых в вышеприведенных методиках, диктовался специфическими условиями военного времени, и в последние годы они были подвергнуты тщательному изучению и доработке. Так, например, был увеличен расход таннидов на кожу для низа обуви до 24—27% от веса голя, что обеспечивает больший выход кожи и лучшее ее наполнение. Запрещено использовать при дублении неразваренный экстракт, так как при этом уменьшаются степень дисперсности и агрегативная устойчивость таннидов, значительное количество таннидов не используется, в барабанах образуется грязь, для удаления которой требуется устройство специальных отсасывающих вакуум-установок. Несколько увеличены по сравнению с сухим методом жидкостные коэффициенты, что обеспечивает надежность работы дубильных барабанов и высокую производительность их.

Неразрешенным до настоящего времени остается вопрос о числе фаз. Приверженцы однофазного дубления в качестве положительных сторон защищаемого ими метода дубления выдвигают то обстоятельство, что поглощение таннидов заканчивается в первые 6—10 час. и из концентрированных растворов с малым жидкостным коэффициентом таннидов поглощается больше, чем из более разбавленных растворов двухфазного дубления. Однако при расходе до 25% таннидов от веса голя и жидкостных коэффициентах порядка 1,2—1,6 остро встает вопрос об использовании таннидов в отработанных соках. Наиболее рациональным разрешением этого вопроса являлось бы направление отработанных соков на дубление

Комб
фти. Но это возм
юсть вместе с под
заводах, где нет
сока использовать
кольцевой вари
При двухфаз
лучше. В этом сл
быть возвращены
до трех партий)
Одним из су
ления является т
малом жидкост
произвольно бы
ния за процессо
Дубление н
1,2 приводит к
образованию ск
При двухф
ровать рН, т.
значения рН д
а затем связы
При одно
с более низки
Недостат
смены соков
и затраты на
Как при
получается к
тщательных
с этой сторо
ния, к сожа
Наибол
ния достига
и хорошо п
и в этом сл
Много
потерей со
приводит
мушеств
ляется не
Еще
отработан
На н
и кончая
бане) бе
этом явл
окончан

юфти. Но это возможно только на тех заводах, где вырабатывается юфть вместе с подошвенной кожей. Поэтому в настоящее время на заводах, где нет производства юфти, рекомендуется отработанные соки использовать для разварки экстракта последующих партий (кольцевой вариант) с полной сменой соков через 3—4 партии.

При двухфазном дублении использование таннидов несколько лучше. В этом случае отработанные соки первой фазы также могут быть возвращены на разварку свежего экстракта для второй фазы (до трех партий).

Одним из существенных недостатков однофазного метода дубления является трудность регулирования температуры, так как при малом жидкостном коэффициенте температура в барабане самопроизвольно быстро повышается, что требует усиленного наблюдения за процессом.

Дубление на низких жидкостных коэффициентах порядка 1,0—1,2 приводит к потертости полуфабриката, стяжке лицевого слоя, образованию складок.

При двухфазном дублении имеется также возможность регулировать рН, т. е. на заключительной фазе применять более низкие значения рН для обеспечения принципа: вначале проникновение, а затем связывание дубителя.

При однофазном дублении на голье сразу поступает экстракт с более низким значением рН (порядка 3,8—4,5).

Недостатком двухфазного метода является необходимость смены соков на фазах и связанная с этим частичная потеря соков и затраты на перекачку соков или перегрузку полуфабриката.

Как при однофазном, так и при двухфазном методе дубления получается кожа, удовлетворяющая нормам ГОСТ. Других, более тщательных исследований качества кожи, дающих возможность с этой стороны объективно оценить эффективность способов дубления, к сожалению, нет.

Наиболее успешные результаты при однофазном методе дубления достигаются на голье толщиной 2,5—3,5 мм. Выдубить быстрее и хорошо голье с большей толщиной однофазным методом труднее, и в этом случае целесообразнее пользоваться двухфазным методом.

Многофазный метод дубления (3—4 фазы) сопряжен с большой потерей соков при перекачках или перегрузках полуфабриката, что приводит к удлинению цикла дубления и не дает каких-либо преимуществ по сравнению с двухфазным дублением. Поэтому он является нецелесообразным.

Еще менее пригоден метод дубления с подкрепками, так как отработанные концентрированные соки не находят использования.

На некоторых заводах все операции, начиная с обеззоливания и кончая дублением таннидами, проводят в одном аппарате (барабане) без перегрузок полуфабриката. Необходимым условием при этом является обеспечение максимального слива жидкостей при окончании процессов (за исключением пикеля).

Кроме выделки кожи для низа обуви, комбинированное хромо-растительное дубление широко используют при выделке шорно-седельных кож и юфти.

При отсутствии специальной сортировки сырья на столах с сильным нижним освещением подбор сырья на шорно-седельные кожи не дает удовлетворительных результатов. Поэтому является целесообразным отобрать для выработки этих кож голье или дубленый полуфабрикат, т. е. сочетать производство шорно-седельной кожи с производством других видов кожи, требующих сырья одинаковых развесов.

В качестве сырья для изготовления шорно-седельной кожи применяют: для кож типа П и Л — только яловку и бычину, для остальных — яловку, бычину и свиные шкуры.

Для шорно-седельных кож, в особенности для кож типов П, Л и К, применяют соковый ход в течение 7—10 дней с последующим додубливанием в барабане.

Дубление необходимо вести при невысоких (не выше 100 г/л) концентрациях таннидов и после дубления проводить тщательную промывку.

Некоторая жесткость, а также малая гигротермическая устойчивость юфти при выделке ее соково-барабанным методом заставили найти способ, устраняющий эти недостатки. Способ этот заключается в предварительном хромировании голья. Следует отметить, что отдельные попытки получить мостовые комбинированным дублением делались еще в 1920—1922 гг. Однако эти методы не были использованы в производстве, так как в ряде случаев они давали сильную стяжку лица, а главным образом потому, что в посадочных мастерских отделка кроя из мостовья комбинированного дубления требовала добавочной затраты труда из-за малой пластичности кожи.

Предварительное хромирование голья позволило перейти от соково-барабанного к чисто барабанному методу с циклом дубления (включая пикелевание и хромирование), продолжающимся четверо суток, при расходе таннидов до 12% от веса голья. При выделке юфти после хромирования дается пролежка, за которой следует строжка, а уже затем дубление растительными таннидами. Допускается также нейтрализация хромированного голья. Прокрас таннидами можно вести насквозь или оставляя в середине полоску, задубленную только хромовыми соединениями. В этом случае можно получить кожу, по стойкости аналогичную козам чистохромового дубления, но дозировка хрома должна быть выше.

Додубливание хромированного юфтевого голья таннидами может осуществляться как однофазным, так и двухфазным методом. Последний проводится с предварительной заличкой на отработанных соках первой фазы с добавлением промывных вод. На концентрированные соки рекомендуется давать до 2% от веса голья сульфированной ворвани или кожевенной эмульгирующей пасты.

Пороки кожи при

После дублен
вести до чистой
Предваритель
делке юфти иску
чения термостойк
хромировании в
окись хрома) 1—
вое хромирован
дует после расти

Непродуб
явление редкое
дубления, глав
бильных соков
Уменьшение к
жет привести
Причиной
промывка пос
Чепрак р
дом дубления
хромовое дуб
целей.

Сырьем
бычина сред
бычина.

Целесоо
отбирать го
венных кож

Пример
ремней рас
берут отно
вого метод
метода кр
вого чепр
сушка, ж
Мето
достаточно
концентр
количес
до чисто

Ж
полнот
образн

После дубления растительными таннидами промывка должна вестись до чистой воды.

Предварительное хромирование позволило применять при выделке юфти искусственные дубители и еловый экстракт. Для получения термостойких видов юфти лучшие результаты получаются при хромировании в две стадии с расходом хромовой соли (считая на окись хрома) 1—1,2% и более от веса необезоленного голя. Первое хромирование предшествует дублению таннидами, второе следует после растительного дубления.

Непродуб при выделке юфти комбинированного дубления — явление редкое. Более часто он встречается в юфти растительного дубления, главным образом вследствие высокой кислотности дубильных соков при неправильном регулировании величины рН. Уменьшение количества таннидов при растительном дублении может привести к получению тощей кожи.

Причиной неравномерной окраски может быть также плохая промывка после дубления.

Чепрак ремневый также выделывают хром-растительным методом дубления, но может применяться чисторастительное или чисто-хромовое дубление в случае выделки чепраков для технических целей.

Сырьем для изготовления ремневого чепрака служат яловка и бычина средних и тяжелых развесов, лучшим сырьем считается бычина.

Целесообразно при выделке чепраков для приводных ремней отбирать голяе или полуфабрикат после дубления из партии подошвенных кож.

Применяются две методики выделки чепраков для приводных ремней растительного и хром-растительного дубления: для первой берут относительно мягкий полуфабрикат типа подошвы для рантового метода крепления; для второй — типа подошвы для винтового метода крепления. Основные особенности методики выделки ремневого чепрака заключаются в отделочных операциях (растяжка, сушка, жирование и др.).

Методика выделки кожи для гонков должна предусматривать достаточное разрыхление ее. Дубление надо проводить на соках концентрации не выше 60 г/л, с участием в смеси значительного количества ивовых таннидов; после дубления необходима промывка до чистой воды.

3. ПОРОКИ КОЖИ ПРИ РАСТИТЕЛЬНОМ И ХРОМ-РАСТИТЕЛЬНОМ МЕТОДАХ ДУБЛЕНИЯ

Жестеобразная кожа — кожа, у которой мягкость и полнота отличаются от обычных для данных видов кожи (жестеобразность совпадает с понятием пустой и отчасти жесткой кожи).

сильного связывания таннидов в лицевом слое. Может явиться также следствием неправильной подготовки голя.

4. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ДУБЛЕНИЯ

Важнейшей задачей контроля является наблюдение за состоянием полуфабриката и дубильных соков. При совмещении всех операций, начиная от обеззоливания в дубильном барабане, задача контроля — следить также за соблюдением режимов всех подготовительных операций и получением полуфабриката требуемого качества. Чтобы добиться стандартности процесса пикелевания, необходимо после обеззоливания контролировать, кроме голя, также щелочность промывной воды, которая, по данным завода имени Тельмана [2], должна быть в конце промывки не выше 0,5 г/л в пересчете на едкий натр. При подготовке юфтевого голя подлежит контролю процесс мягчения (активность мягчителя, его дозировка и другие параметры, а также состояние голя).

Очень важным фактором при комбинированном хромировании дубления, как это уже указывалось, является рН пикелеванного голя.

Срез голя для подошвенной кожи проверяется индикаторами — бромфенол синим, метил красным и бромкрезол пурпурным (табл. 58).

Таблица 58

Индикаторы	Окраска слоя		Ширина полоски внутреннего слоя (в % к толщине среза)
	наружного	внутреннего	
Бромфенол синий	Желтый	Синий	—
Метил красный	Красный	Желто-розоватый	30—35%
Бромкрезол пурпурный	Желтый	Слабосиний	15—20%

При этом рН наружного слоя — 3,6—4, внутреннего — 5—6. Для юфтевого голя рН слоев соответственно 3,6—3,8 и 4,5—5. рН голя контролируется также в процессе хромирования и в случае необходимости доводится сульфитом натрия или содой в наружном слое до 4,4—5 и внутреннем слое 4,6—5.

В процессе пикелевания и в процессе хромирования контролируются: концентрации химических материалов в свежих и отработанных рабочих растворах, температура, жидкостный коэффициент и время обработки. Для хромированного полуфабриката определяется также температура сваривания, которая должна быть в пределах 76—80° в пробе, взятой из огузка.

При додубливании таннидами необходимо также контролировать состояние дубильных растворов (жидкостный коэффициент,

концентрацию танидов и доброкачественность соков, температуру начальную и в процессе дубления, рН дубильного сока и его кислотность). Метод анализа танидов по ВЕМ, вследствие своей длительности, может применяться только при периодическом контроле. Текущий контроль осуществляется преимущественно путем измерения плотности растворов. Такой упрощенный контроль возможно вести только в случае постоянства смеси танидов и режима процесса дубления.

Состояние полуфабриката контролируется по степени прокраса и виду среза. Этот контроль производится преимущественно органолептически. Более точно определить глубину прокраса можно на срезах, окрашенных хромпиком, под микроскопом. Весь непродубленный полуфабрикат подлежит дальнейшему додубливанию.

Анализ грязевых остатков, промывных вод и других содержащих таниды отходов, а также химический анализ выдубленного полуфабриката производятся только по специальному указанию в случаях необходимости составления баланса танидов.

5. ПРОЧИЕ ВИДЫ КОМБИНИРОВАННОГО ДУБЛЕНИЯ

Комбинированное дубление с применением соединений алюминия. Применение алюминиевых соединений для додубливания кож растительного и хром-растительного дубления резко повышает температуру сваривания последних [15]. При этом, чем выше содержание окиси алюминия в коже и чем равномернее она распределена по слоям, тем выше температура сваривания. Особенно высокой термостойкости кожи достигают при додубливании хром-растительного полуфабриката и хромовыми и алюминиевыми соединениями. Механизм взаимодействия танидов и основного сульфата алюминия недостаточно изучен. Предполагаемое образование трудно-растворимых таннатов алюминия не подтверждается.

Известно, что алюминий способен образовывать комплексные соединения с гидроксилсодержащими органическими соединениями, например с пирокатехином и др. [16]. По аналогии можно предложить образование внутрикомплексных производных алюминия с танидами.

Соединение танидов с сульфатом алюминия нулевой основности менее прочно, чем соединение танидов с хромом. Учитывая также, что связь алюминия с коллагеном менее прочна, становится очевидным, что алюминий сравнительно легко удаляется из свежедубленной кожи комбинированного дубления. Как установлено Л. П. Гайдаровым, только с повышением основности алюминиевого соединения наблюдается образование осадков в смешанных растворах с танидами дуба и сульфитцеллюлозными дубящими.

Способность алюминиевых соединений придавать коже высокую устойчивость к одновременному воздействию тепла и влаги

Прочие
используется для н
растительного дубл
алюминиевой
необходимо вводить
наполнения. Возм
ом дубления устр
раствора. Рациона
для улучшения аром
фоскислотами сво
ым экстрактом, а
Кожа, дубленая
устойчивостью к
длительное в
переплетов книг.
Предваритель
ния приводит к
новых кислот. Р
с голем, не дуб
эти показателя у
ботанной основн
стяжки лица, п
проводить на ра
ний высокой осн
ными танидами
= 5,0—5,5.

По данным
шаяся для му
ванным дубле
сумаха. Облад
сительной вла
Алюминие
комбинируется
лином лайки
ниями, дает
же путем мож
Комби
формальде
с формальде
дегидная зад
тительным д
ной кожи д
Предвар
также при
в полуфаб
дубление п
лочей, обле
уменьшает

используется для изготовления кожи для стелек из сходов хром-растительного дубления [17]. Во избежание получения под влиянием алюминиевой додубки излишне мягкой стелечной кожи необходимо вводить соответствующие изменения в процессе дубления и наполнения. Возможность появления стяжки лица при алюминиевом дублении устраняется правильным подбором основности и pH раствора. Рационально алюминиевую додубку использовать также для улучшения свойств чрезмерно жестких кож, выдубленных сульфокислотами ароматических углеводов или сульфитцеллюлозным экстрактом, а также при выделке термоустойчивой юфти. Кожа, дубленая алюминиевыми соединениями, обладает высокой устойчивостью к развитию на ней плесени, что позволяет ее хранить длительное время, а также использовать для обивки мебели и переплетов книг.

Предварительное дубление голяя основным сульфатом алюминия приводит к увеличению связывания таннидов и сульфолитических кислот. Возрастает также скорость прокраса по сравнению с голяем, не дубленным алюминиевыми соединениями. Однако оба эти показателя уступают показателям кожи, предварительно обработанной основным сульфатом хрома. Чтобы избежать образования стяжки лица, предварительное алюминиевое дубление необходимо проводить на растворах стабилизированных алюминиевых соединений высокой основности. В этом случае при додубливании растительными таннидами алюминированное голяе должно иметь $pH = 5,0-5,5$.

По данным Н. В. Чернова [18], мембранная кожа, применявшаяся для музыкальных инструментов, выделялась комбинированным дублением — алюминиевыми соединениями и таннидами. Обладая большой прочностью, эта кожа при любой относительной влажности воздуха сохраняет необходимую мягкость.

Алюминиевое дубление, кроме случаев, перечисленных выше, комбинируется с формалиновым дублением. Додубливание формалином лайки или голяя, обработанного алюминиевыми соединениями, дает водостойкую кожу, которую можно стирать. Этим же путем может быть получена легкая белая подошва.

Комбинированное дубление с применением формальдегида. Комбинирование растительного дубления с формальдегидом встречается редко. Применяется либо формальдегидная задубка с целью фиксировать структуру голяя перед растительным дублением [18], либо додубливание формалином стелечной кожи для придания ей большей потустойчивости.

Предварительное задубливание голяя формалином встречается также при выделке замши в целях облегчения проникновения в полуфабрикат жира. Комбинированное формальдегид-жировое дубление придает коже повышенную устойчивость к действию щелочей, облегчает крашение сернистыми красителями, несколько уменьшает тягучесть замши.

Помимо вышеуказанных способов комбинирования, встречается комбинирование формальдегидного дубления с хромовым для получения кожи, выдерживающей стирку. Хромовое додубливание снижает жесткость кожи, выдубленной формальдегидом, и увеличивает ее тягучесть.

Комбинированное дубление с применением хромовых соединений. Кроме случаев комбинированного дубления с участием хромовых соединений, разобранных выше, применяют также комбинирование хромового дубления с дублением алюминиевыми и железными соединениями, жировым дублением и серной обработкой.

Комбинирование с алюминиевым дублением проводится или в виде добавки алюминиевых соединений к пикелю, или в виде добавки их в первую ванну при двухванном дублении. Такое комбинирование придает коже мягкость и тягучесть. Применяется при выделке шевро. Последующее хромовое дубление лайки делает последнюю способной выдерживать стирку.

При комбинировании хромового дубления с железным гидролизом железных солей в присутствии дубящих хромовых соединений уменьшается. Возможен целый ряд случаев, когда в результате реакции происходит образование двойных железохромовых солей или комплексов сложного строения. Это может несколько улучшить отрицательные свойства кожи чистожелезного дубления. Вначале, при внедрении комбинированного дубления солями хрома и железа, использовался способ додубливания слабо хромированного голья (0,4—0,6% окиси хрома) железными солями с расходом до 2% окиси железа от веса голья. Однако этот способ себя не оправдал, так как во избежание вымывания хрома железное дубление необходимо было проводить на пониженной кислотности, что хотя и улучшает связывание, но может привести к перенейтрализации и образованию гидроокиси железа [19].

Аналогичные результаты получались и в случае одновременного дубления. Экстракт приготавливался путем окисления железного купороса хромовой смесью, состоящей из натриевого хромпика и серной кислоты. Экстракт использовался после предварительного усреднения содой.

Совершенствование способа привело к применению первоначально железного дубления с последующим додубливанием хромовыми солями. Это давало возможность проводить железное дубление на оптимальной для него основности 14—16%. Кроме того, применение хромового дубления во второй стадии приводит к более рациональному использованию хромовых солей, предохраняя их от вымывания.

Эти способы позволили экономить хромовые соли, но кожа получается с промежуточными свойствами между кожей чистохромового и чистожелезного дубления [20].

В настоящее время эти способы дубления оставлены, так как кожа хром-железного дубления недостаточно устойчива к хранению, как и кожа чистожелезного дубления.

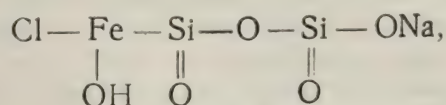
Комбинирование хромового дубления с жировым применяется при изготовлении кожи для погонялочных ремней. При этом производится предварительная серная обработка, после которой кожа дубится хромовыми солями, а затем обрабатывается ворвянами. Особенностью этой кожи является высокое сопротивление разрыву, достигающее до 6 кг/мм².

Серная обработка с последующим хромовым дублением применяется при выделке шеврета, в значительной степени увеличивая сопротивление кожи разрыву.

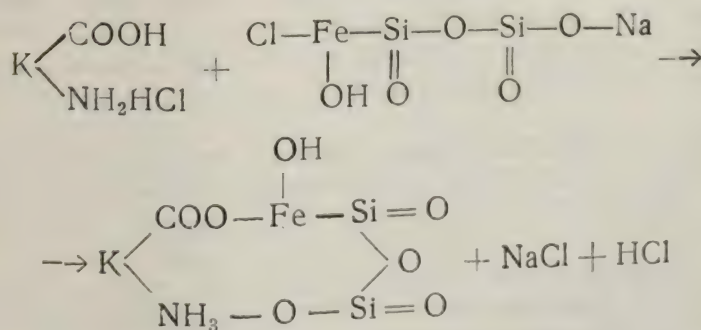
Комбинированное дубление с применением железных солей. Железное дубление может быть также комбинировано с дублением кремнекислотой и сульфитцеллюлозным экстрактом, а также алюминиевым и формальдегидным дублением.

В работе И. С. Шестаковой [21] было установлено, что в случае дубления заранее приготовленными смешанными растворами кремнекислоты и железной соли получаются лучшие результаты, чем при последовательном дублении кремнекислотой, затем железными солями, или наоборот, так как для достижения удовлетворительных результатов необходимо образование комплексных солей железа с кремнекислотой.

Механизм воздействия кремнекислоты и железа с коллагеном не изучен. Н. В. Чернов [22] предполагает, что FeSO_4Cl , реагируя с жидким стеклом, образует соль:



которая взаимодействует с коллагеном по следующей схеме:



Образовавшийся между полипептидными цепочками мостик повышает термостойкость кожи. Однако данная схема не объясняет роли основной группы, присутствующей в дубящем соединении

железа. Применение для комбинированного дубления коагулянта ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — 50—60%, FeSO_4 — 10—15%, H_2SO_4 — 3—5%, плюс нерастворимый остаток) дает несколько лучшие показатели по гидротермической устойчивости, чем FeSO_4Cl .

Дубление смешанными растворами кремнекислоты и железа проводят в барабане без предварительного пикеля. Расход дубящих материалов составляет: окиси кремния 4%, окиси железа 12% от веса голя. Время дубления — двое суток. Увеличение времени дубления приводит к снижению термостойкости кожи. После дубления кожи нейтрализуют и отделывают.

При органолептической оценке и по данным химического и физико-механического анализа, кожи низа обуви получались удовлетворительного качества. Кожи для верха обуви были жестки и пусты — явно неудовлетворительного качества.

Украинский научно-исследовательский институт кожевенной промышленности и работники кожевенного завода в Одессе в 1940 г. начали работать над способом комбинированного железосульфитцеллюлозного дубления. Как показали работы, проведенные в Центральной научно-экспериментальной лаборатории Главкож РСФСР, предоставляется возможность получить устойчивые комплексы солей железа с сульфитцеллюлозным экстрактом: при высоких основностях были получены полностью маскированные растворы сернокислого железа [19].

Разработанные ЦНИЛкож РСФСР способы дубления при выделке юфти и шорно-седельной кожи сводились к следующей схеме: пикелеванное голье хромировалось (0,5—0,8% окиси хрома) и затем дубилось на смешанных растворах солей железа и сульфитцеллюлозного экстракта в две фазы. Расход окиси железа, в зависимости от вида кожи, колебался от 2,5% для юфти до 4% для шорно-седельной кожи, а сульфитцеллюлозных дубящих — соответственно от 7,5 до 12% от веса голя. После дубления следовала тщательная промывка и отделка по типовым методикам.

При выделке подошвенных и стелечных кож расход материалов для дубления рекомендовался следующий: окиси хрома на предварительное хромирование — 0,4—0,5%, окиси железа — до 7%, дубящих сульфитцеллюлозного экстракта — до 14% от веса голя.

Выделанные юфтевые кожи имели температуру сваривания 82—90°, гидротермическую устойчивость 90—95, pH водной вытяжки 3,6—4,5; остальные показатели также были в пределах нормы.

Уже в послевоенный период в местной промышленности был разработан А. А. Фридляндом метод хром-железо-сульфитцеллюлозного дубления подошвенных кож и юфти с применением хромпика и железного купороса. Отличие его заключалось в окислительно-восстановительной реакции, идущей в голье между последовательно введенными хромпиком и железным купоросом.

После хром-железо-сульфитцеллюлозного прокрашивания комбинированного дубления (по методу ЦНИЛкож РСФСР) в две фазы с применением кремнекислоты и окиси железа тщательная промывка и отделка.

Испытанная по этому способу

1. Б. Я. Ф. показатель подго...
- Сборник ЦНИЛкож РСФСР
2. Материа...
3. Л. П. хром-растительн...
4. И. П. кожа на мышленность»,
5. Д. Н. ная. Сборник
6. П. Ф. от хромовой п...
7. Н. Н. промышленнос...
8. Н. Н. «Легкая пром...
9. Н. Н. но-обувная п...
10. Д. Н. растительных
11. Д. Н.
12. М. ного метода
13. И. метода дубл...
- № 9, 1945,
14. В. летний опы...
- ность», №
15. С. № 15, 1947

После хром-железного дубления в той же ванне или отдельно полуфабрикат обрабатывали сульфитцеллюлозным экстрактом до сквозного прокраса.

Комбинированное дубление с применением соединений кремния. Ввиду значительной мереистости (морщинистости) лицевой поверхности кож, дубленных кремнекислотой, ЦНИКП разработал способ комбинированного кремнекисло-сульфитцеллюлозного дубления [23]: пикелеванное голье дубят в две фазы сульфитцеллюлозным экстрактом с промежуточным дублением кремнекислотой. После обработки кремнекислотой перед второй фазой дубления сульфитцеллюлозным экстрактом полуфабрикат тщательно промывается для удаления избытка кремнекислоты.

Испытанная в опытной носке подошвенная кожа, выделанная по этому способу, показала себя с хорошей стороны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Френкель и А. Н. Михайлов, Проницаемость голья как показатель подготовленности полуфабриката к ускоренному дублению таннидами, Сборник ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 44.
2. Материалы конференции по применению ускоренных методов барабанного хром-растительного дубления ВНИТОлегпрома, 1950.
3. Л. П. Гайдаров, О некоторых особенностях комбинированного хром-растительного дубления, «Легкая промышленность», № 8, 1948, стр. 15.
4. И. П. Страхов, Влияние типа связи хромовых соединений с белками кожи на результаты додубки растительными экстрактами, «Легкая промышленность», № 10, 1948, стр. 20.
5. Д. Н. Жемочкин, Баланс таннидов при ускоренном методе дубления. Сборник ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 59.
6. П. Ф. Шипков, Связывание растительных таннидов в зависимости от хромовой подготовки голья, Сборник работ ЦНИКП, 1934.
7. Н. Н. Кожевников, Многослойное дубление, «Кожевенно-обувная промышленность», № 9, 1938, стр. 16.
8. Н. Н. Кожевников и А. С. Маргулис, Многослойное дубление, «Легкая промышленность», № 2, 1941, стр. 54; № 7, стр. 42.
9. Н. Н. Кожевников, О кожах многослойного дубления, «Кожевенно-обувная промышленность», № 12, 1939, стр. 31.
10. Д. Н. Жемочкин, Дубление жестких кож с уменьшенным расходом растительных таннидов, Сборник работ ЦНИКП, № 15, 1947, стр. 57.
11. Д. Н. Жемочкин, Новые методы дубления кожи, Гизлегпром, 1944.
12. М. Д. Френкель, Новый этап развития новосибирского ускоренного метода дубления, «Легкая промышленность», № 12, 1945, стр. 10.
13. И. Б. Басс и С. В. Арбузов, Кольцевой вариант ускоренного метода дубления с сокращенным расходом таннидов, «Легкая промышленность», № 9, 1945, стр. 19.
14. В. Н. Александров, С. В. Арбузов и П. С. Рохлин, Пятилетний опыт применения кольцевого метода дубления, «Легкая промышленность», № 8, 1951, стр. 24.
15. С. М. Бреслер, Повышение термостойкости кожи, Сборник ЦНИКП, № 15, 1947, стр. 134.

16. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, 1951, стр. 425.
17. Н. Б. Бродецкий, Т. П. Земзер и И. Г. Маслов, Термостойчивая стелечная кожа для обуви горячей вулканизации, «Легкая промышленность», № 7, 1951, стр. 28.
18. Н. В. Чернов, Курс технологии кожи, часть II, Гизлегпром, 1939.
19. С. В. Арбузов, Результаты экспериментальных работ ЦНЭЛкож НКЛП РСФСР и практика применения солей железа для производства различных кож (1942—1944 гг.). Труды конференции по железнному дублению ВНИТОкожобувмех, 1946.
20. А. С. Костенко и С. Б. Шиманович, Взаимодействие солей железа и хрома с коллагеном при комбинированном хром-железном дублении, Сборник ЦНИКП, № 2, 1934, стр. 67.
21. И. С. Шестакова, Кремнекисло-железное дубление, Труды конференции по железнному дублению, ВНИТОкожобувмех, 1946, стр. 35.
22. Н. В. Чернов, К вопросу о применении железных солей для дубления, «Легкая промышленность», № 9—10, 1942, стр. 12.
23. А. Н. Михайлов, Применение кремнекислоты для дубления, «Легкая промышленность», № 1—2, 1943, стр. 29.

Правильное
щее использовать
«Материализм и
цвет является ош
заставляет при
на сетчатку, про
симо от нас и
скажем, волны
строты, которые
ощущение того
Из такого
рода закономер

1) законом
(цветность), т.
специфическо
2) закон
на сетчатку п
Знание э
ших в обла
взаимодействи
представляет
Объективной
волны, прич
чение с опре
Эти излучен
Излучен
ние, называ
491 — голу
646 — оран
Эталон
жении сол

Глава XIV

КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА

1. ЦВЕТ И ЦВЕТНОСТЬ

Правильное материалистическое понимание цвета, позволяющее использовать его в технике, дано В. И. Лениным в книге «Материализм и эмпириокритицизм». В. И. Ленин пишет: «Если цвет является ощущением лишь в зависимости от сетчатки (как вас заставляет признать естествознание), то, значит, лучи света, падая на сетчатку, производят ощущение цвета. Значит, вне нас, независимо от нас и от нашего сознания существует движение материи, скажем, волны эфира определенной длины и определенной быстроты, которые, действуя на сетчатку, производят в человеке ощущение того или иного цвета»¹.

Из такого понимания цвета вытекает существование двоякого рода закономерностей:

1) закономерностей появления цвета у того или другого тела (цветность), т. е. возникновения в присутствии окрашенного тела специфического движения материи;

2) закономерностей действия этого специфического движения на сетчатку глаза.

Знание этих закономерностей является важным для работающих в области крашения. Специфическое движение материи, взаимодействие которого с сетчаткой глаза дает ощущение цвета, представляет собой электромагнитные излучения атомов и молекул. Объективной характеристикой этого излучения служит длина волны, причем сетчатка нашего глаза может реагировать на излучение с определенными длинами волн в пределах от 397 до 724 мкм. Эти излучения называются цветом.

Излучения с длиной волны в 397—423 мкм вызывают ощущение, называемое фиолетовым цветом, 424—454 мкм — синим, 455—491 — голубым, 492—574 — зеленым, 575—584 — желтым, 585—646 — оранжевым, 647—723 — красным.

Эталонами цветов являются цвета, получающиеся при разложении солнечного света через стеклянную призму. Одновременное

¹ В. И. Ленин, Соч., издание 4-е, т. 14, стр. 43.

действие на сетчатку глаза излучений с различными длинами волн вызывает ощущение белого цвета.

Различные источники света могут давать излучения, воспринимаемые нами как одинаковый свет, но состав этих излучений по длинам волн может сильно разниться. Цвет тела возникает при освещении его каким-нибудь источником света. Из падающего светового потока часть излучений поглощается телом, часть отражается. Отсюда цвет тела в падающем свете будет определяться

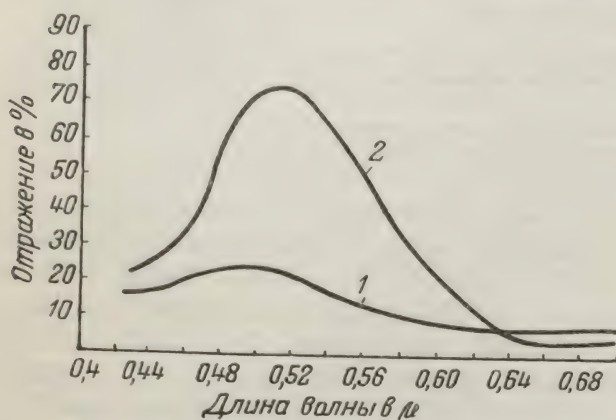


Рис. 97. Кривая отражения двух пигментов: 1—зеленой земли; 2—изумрудной зелени

цветом, возникающим от смешения непоглощенной части светового потока с частью светового потока, отраженной поверхностью тела.

Таким образом, цвет тела в отраженном свете, не касаясь пока физиологических моментов, определяется: а) составом падающего света, б) количеством отраженного поверхностностью тела света и степенью его рассеива-

ния, в) количеством и качеством света, отраженного внутренними слоями тела. Следует отметить, что свет, отраженный внутренними слоями тела, представляет электромагнитное излучение его атомов и молекул и, следовательно, связан с химической природой тела.

В силу большого разнообразия цветов каждый в отдельности может быть изучен при помощи определенных показателей, характеризующих либо окрашенный луч, либо окрашенное тело.

Наиболее существенными характеристиками цвета будут тон, чистота и насыщенность. Цветовой тон определяется наиболее подходящим к нему спектральным цветом или смесью спектральных цветов. Цветовой тон может получиться в результате смешения волн различной длины, причем в одних случаях волны, соответствующие цветовому тону, составляют подавляющее большинство отражений волн, а в других количество их невелико по отношению к другим волнам. Это может быть иллюстрировано кривыми отражения двух пигментов: изумрудной зелени и зеленой земли (рис. 97).

Количество отражаемых волн (в процентах), длина которых определяет цветовой тон в общем числе отражаемых волн, определяет чистоту тона. Так, для изумрудной зелени количество отражаемых волн с длиной, характеризующей зеленую часть, составляет 59%, для зеленой земли — 30%; следовательно, чистота тона изумрудно-зеленой выше, чем зеленой земли.

Если пове
всегда бывает
ствующего ему
его цвет п
цвета характе
тона. Количес
лого цвета, ко
ствующему цв
Если тело
е. его атом
или более 724

Необходи
смешение ок
Смешен
оптического
жения.

1. Два
цвет (дополн
Спектра
дующие:

2. Если
ближе друг
из цветов,
насыщенны
друга, т.е
Если
ше друг о
пурпуровы
тов и близ
ность пол
цвета нах
ных лучей
Совер
риальн
В от
том свето
ное тело
тельно л
спектра

Если поверхность тела отражает свет, который в практике всегда бывает белым, то цвет тела будет отличаться от соответствующего ему спектрального примесью белого цвета, вследствие чего цвет получается «разбавленным». Степень разбавления цвета характеризуется понятием насыщенности цветового тона. Количественно насыщенность определяется как процент белого цвета, который надо добавить к спектральному цвету, соответствующему цветовому тону тела, чтобы получить цвет этого тела.

Если тело не отражает с поверхности, а поглощает все волны, т. е. его атомы и молекулы излучают волны длиной менее 397 мкм или более 724 мкм, то получается ощущение черного цвета.

2. СМЕШЕНИЕ ЦВЕТОВ

Необходимо различать два случая: смешение цветных лучей и смешение окрашенных тел.

Смешение цветных лучей происходит по правилам оптического смешения, в основе которых лежат следующие положения.

1. Два чистых спектральных цвета при смешении дают белый цвет (дополнительные цвета).

Спектральные цвета, которые являются дополнительными, следующие:

Красный	синевато-зеленый
Оранжевый	голубой
Желтый	синий
Желтовато-зеленый	фиолетовый
Зеленый	красновато-фиолетовый

2. Если смешать два цвета, которые в нормальном спектре ближе друг к другу, чем дополнительные цвета, то получится один из цветов, лежащих между ними, при этом он будет тем менее насыщенным, чем дальше смешиваемые цвета находятся друг от друга, т. е. чем ближе к цветам дополнительным.

Если же смешивать два цвета, расположенные в спектре дальше друг от друга, чем цвета дополнительные, то получится или пурпуровый цвет, или лежащий между одним из смешиваемых цветов и ближайшим к нему концом спектра. В этом случае насыщенность получающегося цвета будет тем больше, чем дальше данные цвета находятся друг от друга. При смешении двух дополнительных лучей получается белый цвет.

Совершенно иначе обстоит дело при смешении материальных тел.

В отраженном свете цвет материальных тел определяется цветом светового потока, отраженного телом. Из падающего на цветное тело светового потока белого цвета пигмент поглощает избирательно лучи соответственно своей природе, непоглощенные части спектра отражаются телом и, смешиваясь, дают его цвет.

Правила смешения окрашенных тел называются правилами субтрактивного, или вычитательного, смешения. В основе этих правил лежит следующее положение. Так как окрашенное тело отражает волны различной длины, но в разной степени, то цвет смеси окрашенных тел определяется смешением волн, отражаемых всеми компонентами смеси. Безошибочно определить цвет смеси окрашенных тел можно, только зная кривые отражения, т. е. зная процент отраженных волн различной длины.

Для ориентировочных определений можно пользоваться следующим положением, оправдывающимся в большинстве случаев на практике: окрашенное тело слабее поглощает спектральные цвета, чем ближе их положение в спектре к цветному тону тела, и, наоборот, сильнее поглощает цвета, расположенные в спектре далеко от цветового тона. Например, смешение желтого и синего пигментов дает зеленый цвет, ибо желтый пигмент, помимо желтых лучей, слабо поглощает зеленые и оранжевые и сильно все остальные. Синий пигмент, кроме синего, слабо поглощает зеленые и голубые лучи и сильно все остальные. Таким образом, в смеси будут сильно поглощены чистым желтым пигментом голубые и синие лучи, а синим — желтые и оранжевые; слабо поглощенными будут зеленые лучи, и цвет смеси будет зеленым.

Если к смеси добавить красный пигмент, который слабо поглощает красные и фиолетовые лучи и сильно все остальные, получится черный цвет.

3. ТЕОРИИ ЦВЕТНОСТИ

Как мы уже говорили, цветность тела зависит от электромагнитных излучений его атомов и молекул. Поэтому между цветом и химическим строением тела должна быть определенная связь.

Вскрыть эту связь легче всего в области синтетических красителей, где легче проследить влияние изменения химического строения красителя на изменение цвета, вследствие чего все существующие теории цветности относятся главным образом к области синтетических красителей. Цвет красителя может быть охарактеризован спектром поглощения его раствора в растворителе, химически не взаимодействующим с красителем. Спектр поглощения получается при пропускании пучка белых лучей через раствор красителя и показывает длину волн, поглощающихся и не поглощающихся красителями. Смешение их и дает цвет красителя.

С вхождением в состав красителя новых химических групп происходит изменение цвета. Наблюдения показывают, что некоторые группы при вхождении в состав органического соединения меняют цвет в следующем порядке: белый — желтый — оранжевый — красный — фиолетовый — голубой — зеленый — черный. Изменение цвета в такой последовательности носит название углубление цвета (батохромия), а факторы, вызывающие это изменение, называют батохромными. Изменение цвета в обрат-

ной последовательности называется повышением цвета (гипсохромия), а факторы, вызывающие это изменение, — гипсохромными.

При изложении существующих теорий цветности следует отметить, что в настоящее время не существует универсальной теории, которую можно было бы применить к различным классам красителей. Каждая из существующих теорий может объяснить связь между цветностью и строением лишь для определенного класса красителей. Не подлежит сомнению, что дальнейшее изучение органической химии даст возможность создать единую стройную теорию цветности, пригодную для всех классов красителей. Успешное разрешение этой проблемы имеет не только теоретическое значение, но и представляет большой практический интерес, так как можно будет установить четкие закономерности в связи между строением и цветом красящих веществ и тем самым синтезировать новые красящие вещества желаемых цветов и оттенков.

В нашем разделе мы изложим лишь некоторые теории цветности, которые, по нашему мнению, могут быть полезны при подборе красителей.

Согласно хромофорной теории, появление цвета у органического соединения связано с наличием химических групп, имеющих двойную связь (хромофоров): — $\text{CH}=\text{CH}$ — этиленовой

группы, азогруппы — $\text{N}=\text{N}$ —, нитрогруппы — $\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$, нитрозо-

группы — $\text{N}=\text{O}$, карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$. Наиболее просто построенное цветное соединение называется по этой теории хромогеном. Но окрашенное соединение, имеющее хромофор, не всегда является красителем. Для того чтобы окрашенное вещество стало красителем, оно должно обладать группами, обуславливающими сродство к окрашиваемому объекту. Такими группами являются, например, NH_2 и OH , которые, согласно хромофорной теории, получили название аукохромов.

Акад. А. Е. Порай-Кошиц указывает, что хромофорная теория, как прекрасная схема для классификации красящих веществ, сыграла громадную роль, но в настоящее время известно много фактов, не укладывающихся в ее рамки [1].

Следует сказать, что так как наиболее распространенными красителями для крашения кожи являются азокрасители, послужившие главным образом для построения хромофорной теории, то последняя может дать ценные указания при составлении красящих смесей.

Дополнением хромофорной теории может служить хиноидная теория цветности, согласно которой в качестве основ-

ного хромофора берется молекула хиноидного строения. С этой

точки зрения хромогеном является бензохинон



. На

углубление цвета оказывают влияние следующие факторы:

1. Увеличение числа этиленовых групп в боковой цепи:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ — бесцветное соединение.
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_3\text{C}_6\text{H}_5$ — желтое,
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_6\text{C}_6\text{H}_5$ — коричнево-оранжевое.

2. Накопление кетогрупп, связанных друг с другом непосредственно:

$\text{CH}_3\text{COCCH}_3$ — бесцветное соединение,
 $\text{CH}_3\text{COCOCCH}_3$ — желтое,
 $\text{CH}_3\text{COCOCOCCH}_3$ — оранжево-красное.

3. Замена бензольных ядер нафталиновыми.

4. Введение в молекулу определенных заместителей CH_3 , C_6H_5 галоида.

Помимо указанных теорий цветности, следует упомянуть о теориях, объясняющих цветопоглощение осцилляцией связей между атомом, и, прежде всего, о теории цветности акад. А. Е. Порай-Кошица. Наиболее легко осцилляция происходит у двойной связи. При каждом перемещении двойной связи перемещаются валентные электроны и внутри молекул происходит непрерывное колебание электронов, синхронное с определенной группой электромагнитных волн. При прохождении белого света те волны, колебания которых синхронны с колебаниями, происходящими внутри тела, затухают. Волны, колебания которых асинхронны с колебаниями внутри тела, определяют его окраску. С точки зрения теории колебания, хромофор обуславливает возможность колебания, а ауксохром замедляет эти колебания в той или иной степени, и асинхронные колебания оказываются лежащими в видимой части спектра.

Согласно теории цветности Дильтей-Вицингера, ядро красителя должно иметь строение, аналогичное строению комплексных солей по теории Вернера. В красителе должно быть обязательно ядро, содержащее центральный атом с понижен-

ной валентностью
 который является
 координационной
 Данная теория
 когда многие ор
 объясняющиеся сам
 окраску при де
 последних происх
 вости.
 Несмотря на
 ванию явления
 все же для прои
 признать хиноид

4.

Красителям
 шие способност
 имеют значение
 телам более ил
 деление красит
 на естественны
 жатся в расти
 в виде продук
 гемоглобин в

Естественн
 время ими ис
 до тех пор, по
 тез красителе
 мовина, али
 синтетическим
 Ф. Энгел
 классической
 окружающего
 в качестве п
 ния и позн
 Ф. Энгельс
 животных и
 пока органи
 тем самым
 например, а
 лучаем тепе
 раздо деше
 В свое

1 Ф. Эн
 софии, ОГИЗ

ной валентностью (трехзначный углерод, двухзначный азот и т. д.), который является хромофором, и атом, находящийся во второй координационной сфере.

Данная теория основана на известных явлениях галохромии, когда многие органические соединения, заключающие кетогруппу, являющиеся сами по себе бесцветными, приобретают глубокую окраску при действии кислот и солей, причем присоединение последних происходит к карбонилу при помощи остаточной валентности.

Несмотря на то, что данные теории ближе подходят к увязыванию явления цветности со структурой органических молекул, все же для производственника пока еще наиболее удобной следует признать хиноидную теорию цветности.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Красителями называются органические соединения, обладающие способностью окрашивать другие тела. Для промышленности имеют значение только те из них, которые сообщают окрашиваемым телам более или менее прочную окраску. Самое общее и бесспорное деление красителей, в зависимости от источников их получения, на естественные и синтетические. Естественные красители содержатся в растительных и животных организмах в готовом виде и в виде продуктов сочетания с другими веществами, например гемоглобин в крови, марена, индиго, кампеш и др.

Естественные красители были известны уже давно, и в свое время ими исключительно пользовались при крашении ткани, кожи до тех пор, пока, благодаря успехам химии, не стал известен синтез красителей. С открытием способа синтетического получения мовеина, ализарина естественные красители стали вытесняться синтетическими.

Ф. Энгельс в своем произведении «Людвиг Фейербах и конец классической немецкой философии», утверждая познаваемость окружающего нас мира, приводит открытие синтеза красителей в качестве примера прогрессирующей связи человеческого мышления и познания с практикой, опытом и промышленностью. Ф. Энгельс пишет: «Химические вещества, образующиеся в телах животных и растений, оставались подобными «вещам в себе», пока органическая химия не стала готовить их одно за другим; тем самым «вещь в себе», превращалась в вещь для нас, как, например, ализарин, красящее вещество марены, которое мы получаем теперь не из корней марены, выращиваемой в поле, а гораздо дешевле и проще из каменноугольного дегтя»¹.

В свое время крашение кожи осуществлялось с помощью ми-

¹ Ф. Энгельс, Людвиг Фейербах и конец классической немецкой философии, ОГИЗ, 1939, стр. 19.

неральных веществ. Этот метод основан на обменной реакции между двумя неорганическими соединениями. Так, например, для получения коричневого цвета кожи последнюю обрабатывали для растворимой свинцовой солью, а затем сероводородом. Желтый цвет получался путем обработки кожи также свинцовой солью и затем хромовокислым калием.

В настоящее время крашение кожи минеральными веществами совершенно не применяется.

Современная промышленность, и в частности кожевенная, пользуется почти исключительно синтетическими красителями.

В настоящее время химическая промышленность выпускает огромное количество синтетических красителей, которые обладают различными колористическими свойствами и окрашивают по-разному те или иные объекты. В связи с этим правильная классификация красителей имеет исключительно большое значение.

Техническая классификация делит все красители по признаку растворимости в воде на следующие группы:

- 1) растворимые в воде,
- 2) нерастворимые в воде,
- 3) нерастворимые (или ледяные) азокрасители, образующиеся непосредственно на волокне при взаимодействии диазо- и азосоставляющих,
- 4) группа черного анилина.

Приведенная классификация не может быть признана строго научной, так как в одну и ту же группу входят красители, различающиеся между собой по химическому строению и свойствам.

Колористы делят красители по применяемому методу крашения и способу их закрепления на волокне на три группы, а именно:

I. Красители, окрашивающие волокнистые материалы непосредственно погружением в красильную ванну.

Сюда относятся: 1) основные красители, 2) кислотные, 3) прямые.

II. Красители, требующие предварительной обработки окрашиваемого объекта солями тяжелых металлов.

Сюда относятся: 1) протравные красители, окрашивающие животные и растительные волокна по металлическим протравам; 2) хромировочные красители, которые окрашивают по хромовой протраве исключительно животные волокна.

III. Красители, нерастворимые в воде.

К этой группе относятся: 1) кубовые красители, 2) сернистые красители, 3) красители, образуемые на волокне.

Данная классификация, так же, как и предыдущая, и на тех же основаниях, не вполне научна.

С нашей точки зрения, наиболее удачной следует признать классификацию, изложенную в книге И. М. Когана [2], по которой красители разбиваются по принципу сходства строе-

Красители,
ния, сходства
нов, получения

- 1) нитрозокрасители
- 2) азокрасители
- 3) триарилмет
- 4) кетонимин
- 5) хинонимин
- 6) сернистые
- 7) полиметин
- 8) индигоидн
- 9) оксикетон
- 10) антрахино
- 11) кубовые.

Для обозначения номенклатуры красителей указываются его название (или названия). Вторым слогом (или слогами) обозначается марка красителя, относящаяся к определенному классу красителей.

Г — голубой

З — зеленой

С — синеватой

5. КРАСИТЕЛИ

Из всех красителей, применяемых для окрашивания кожи, наиболее распространены хиноновые красители. Так как хиноновые красители являются основными, то их общую характеристику следует рассмотреть.

Основными характеристиками хиноновых красителей являются:

Они представляют собой соединения, в которых хинон является основным компонентом.

В начале 20-х годов 20-го века были открыты хиноновые красители, которые являются основными красителями.

В настоящее время хиноновые красители являются основными красителями.

Красители, относящиеся к классу хиноновых, являются основными красителями.

ния, сходства хромофоров и общности методов получения на следующие 12 групп:

- 1) нитрокрасители,
- 2) нитрозокрасители,
- 3) азокрасители,
- 4) триарилметановые,
- 5) кетониминовые,
- 6) хинониминовые,
- 7) сернистые,
- 8) полиметиновые,
- 9) индигоидные,
- 10) оксикетоновые,
- 11) антрахиноновые,
- 12) кубовые.

Для обозначения красителей принята следующая рациональная номенклатура: первым словом в наименовании красителей указываются его технические свойства (основной, прямой, кислотный). Вторым словом указывается его цвет (голубой, черный, красный). Марка красителя обозначается буквами и указывает преимущественно на оттенок красителя, например:

- | | |
|------------------|--------------------------------|
| Г — голубоватый, | Ж — желтоватый, |
| З — зеленоватый, | К — красноватый, |
| С — синеватый, | БС — бисульфитное производное. |

5. КРАСИТЕЛИ, ПРИМЕНЯЮЩИЕСЯ ДЛЯ КРАШЕНИЯ КОЖИ

Из всех перечисленных выше групп красителей для крашения кожи находят применение главным образом азокрасители и частично хинониминовые, сернистые, антрахиноновые и триарилметановые. Так как в пределах каждой группы красителей встречаются основные, кислотные и прямые красители, то мы останавливаемся на их общей характеристике.

ОСНОВНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Основные красители характеризуются наличием групп основного характера (аминогруппы и алкилированные аминогруппы). Они представляют собой соли ароматических оснований с минеральными или органическими кислотами.

В начале производства синтетических красителей эта группа красителей играла исключительно большую роль, но по мере появления новых групп основные красители не находят широкого применения. Существенным недостатком основных красителей является их чрезвычайно малая светостойкость. Основные красители растворимы в воде и спирте и из растворов осаждаются

солями тяжелых металлов, щелочами и прямыми красителями. Растворы основных красителей полидисперсны. Основные красители применяют для окраски волокнистых материалов как животного, так и растительного происхождения. Животные волокна окрашиваются непосредственно водным раствором основного красителя в слабокислой среде, при этом кератин вступает в химическое соединение с основанием красителя, вытесняя в раствор минеральную кислоту. Растительные волокна основными красителями непосредственно не окрашиваются и поэтому предварительно обрабатываются протравой (в качестве протравы применяют танины).

КИСЛОТНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Кислотные красители представляют собой Na-соли сульфокислот ароматического ряда. Эта группа красителей находит исключительно большое применение вследствие своей светостойкости, прочности к валке и мытью. pH растворов кислотных красителей при концентрации 1 г/л находится в пределах 4,11—8,14.

Кислотные красители применяются для окраски исключительно волокон животного происхождения. Они окрашивают непосредственно все виды кож. Ввиду высокой степени дисперсности они легко диффундируют в толщу дермы, причем с понижением pH красильного раствора скорость диффузии падает. При взаимодействии кислотного красителя с кератином кислота красителя вступает в химическое взаимодействие с основными группами кератина, образуя солеобразные соединения. Гидрат окиси металла переходит при этой реакции в красильную ванну. Поэтому для получения лучшего красящего эффекта рекомендуется добавление в красильную ванну кислоты, которая связывает гидрат окиси металла.

ПРЯМЫЕ КРАСИТЕЛИ

Прямые красители являются солями ароматических сульфокислот и по своей химической природе аналогичны кислотным красителям. Обычно молекулярный вес прямых красителей больше, чем кислотных. Прямые красители относятся почти исключительно к азокрасителям. Основное отличие прямых красителей от кислотных заключается в том, что они дают коллоидные водные растворы, усваиваемые целлюлозой растительных волокон.

Однако прямыми красителями можно пользоваться и для крашения шерстяных волокон, где они адсорбируются на поверхности окрашиваемого объекта в виде сульфокислот. Благодаря большому молекулярному весу красителя степень дисперсности, а следовательно, и диффузионная способность меньше, чем кислотных красителей.

Основные, кислотные и прямые красители находят применение при крашении кожи. Если требуется на производстве определить

Красители, при

какой группе относится (или прямой), то [3]. Две порции красителя серной кислотой. Соли кислоты — прямые; осаждаются.

Кроме того, можно растворять в пробирке в течение кипения, пред

Если окрашивает основной. Если окрашивать или кислотной хлопчатобумажную в случае ее окрашивания; если же окрашивать кислотный.

Кроме того, осаждаются кислотными красителями их нельзя

Азокрасители выполняют роль х... сти. Среди органических находят самое бо... стоящее время а... сители, удовлетво... отраслей промыш... сителей является... ставляющей.

Азокрасители, а именно: и... азокрасители. В... моноазокрасите... группы), полиаз...

Как уже б... применяет азок...

Ниже мы... азокрасители, тона, так и в ч...

В табл. 5... щихся кислот...

к какой группе относится тот или иной краситель (основной, кислотный или прямой), то можно рекомендовать следующие испытания [3]. Две порции красителя растворяют: одну с содой, другую с серной кислотой. Сода будет осажждать основные красители; серная кислота — прямые; кислотные красители при этом испытании не осаждаются.

Кроме того, можно провести испытание следующим образом: растворяют в пробирке небольшое количество красителя и в растворе кипятят в течение полуминуты нитку белой шерсти и хлопчатобумажную, предварительно обработанную раствором таннина.

Если окрашивается хлопчатобумажная нить, то краситель — основной. Если окрашивается шерстяная нить, то краситель — прямой или кислотный. Если же раствором красителя действовать на хлопчатобумажную нить без всякой предварительной обработки, то в случае ее окраски можно сделать вывод, что краситель прямой; если же окраски не получилось, следовательно, краситель кислотный.

Кроме того, следует отметить, что основные красители осаждаются кислотными красителями и при комбинированном крашении их нельзя применять в одной ванне.

АЗОКРАСИТЕЛИ

Азокрасители характеризуются наличием азогруппы, которая выполняет роль хромофора согласно хромофорной теории цветности. Среди органических синтетических красителей азокрасители находят самое большое применение. Достаточно сказать, что в настоящее время анилоокрасочная промышленность выпускает азокрасители, удовлетворяющие требованиям более тридцати различных отраслей промышленности. Основным способом получения азокрасителей является реакция сочетания диазосоставляющей с азосоставляющей.

Азокрасители имеют своих представителей почти во всех группах, а именно: известны основные, кислотные, прямые и протравные азокрасители. В зависимости от количества азогрупп различают моноазокрасители (одна азогруппа), дисазокрасители (две азогруппы), полиазокрасители (несколько азогрупп).

Как уже было сказано, кожевенная промышленность широко применяет азокрасители.

Ниже мы приводим некоторые кислотные, основные и прямые азокрасители, применяющиеся для крашения кожи как в цветные тона, так и в черные.

В табл. 59 даны характеристики наиболее часто встречающихся кислотных красителей.

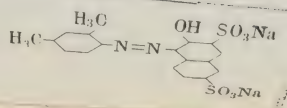
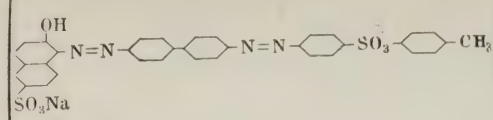
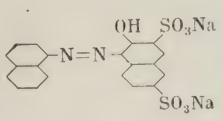
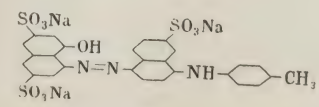
Таблица 59

560

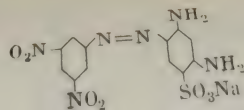
Красящие вещества

№ п. п.	Название красителя	Группа	Молекулярный вес	Структурная формула	Получение красителя
1	Кислотный желтый К	Дисазо	758,37		Получается сочетанием одной молекулы диазобензида с двумя молекулами фенилметилпиразолина
2	Кислотный желтый светопрочный	Моноазо	380		Получается сочетанием диазоанилина с молекулой <i>l</i> -сульфофенилметилпиразолина
3	Кислотный алый	Моноазо	486		Получается сочетанием диазо- <i>м</i> -ксилидина с одной молекулой 2-нафтол-3-6-дисульфокислоты

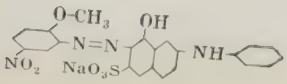
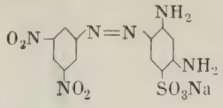
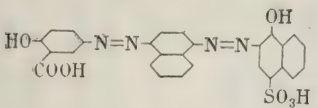
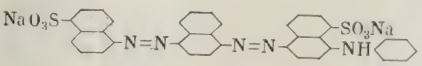
Получается сочетанием диазобензида с 1-солью и фенолом в щелочной среде и последую-

	Кислотный алый	Моноазо	486		Получается сочетанием диазо- <i>м</i> -ксилидина с одной молекулой 2-нафто-3-6-дисульфокислоты
4	Кислотный прочноалый	Дисазо	802		Получается сочетанием диазобензилидина с Γ -солью и фенолом в щелочной среде и последующей обработкой полученного красителя <i>n</i> -толуолсульфохлоридом в щелочной среде
5	Кислотный бордо	Моноазо	502		Получается сочетанием диазонафтиламина с одной молекулой <i>P</i> -соли
6	Кислотный голубой	•	709,34		Получается сочетанием диазо- <i>H</i> -кислоты с молекулой толилперикислоты

№ п. п.	Название красителя	Группа	Молекулярный вес	Структурная формула	Получение красителя
7	Кислотный синий 2 К	Моноазо	695,5		Получается сочетанием диазо-Н-кислоты с фенолперикислотой
8	Кислотный синий К	Дисазо	695		Получается сочетанием диазометаниловой кислоты с α-нафтиламином и последующим сочетанием диазокрасителя с молекулой толилперикислоты
9	Кислотный коричневый К	Моноазо	516,2		Получается сочетанием молекулы диазотированного 4-NO ₂ -2-аминоанизола с 2-фенил-8-нафтол-6-сульфокислотой



Получается сочетанием диазоникраминовой кислоты с сульфокислотой м-фенилендиамина

ричевый К	Диазо	516,2		Получается сочетанием молекулы диазотированного 4-NO ₂ -2-аминоанизола с 2-фенил-8-нафтол-6-сульфокислотой
10 Хром кислотный коричневый К	•	758		Получается сочетанием диазопикраминовой кислоты с сульфокислотой м-фенилендиамина
11 Хром кислотный черный Н	Диазо	542		Получается из аминокислоты салициловой кислоты, α = нафтиламина и 1,4-нафтолсульфокислоты
12 Кислотный черный С	•	731,7		Получается сочетанием диазо-1-нафтиламин-5-сульфокислоты с α-нафтиламином; полученный краситель диазотируется и сочетается с фенилпикриновой кислотой

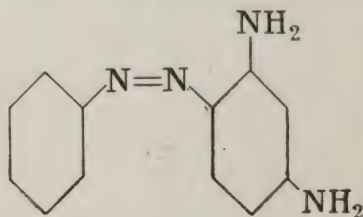
Кроме того, из кислотных красителей для крашения кожи применяются смесовые красители, которые состоят из смеси азокрасителей различных цветов.

Например: 1) кислотный черный БК, представляющий собой смесь сине-черного, красного и желтого красителей;
2) кислотный черный, состоящий из сине-черного, оранжевого и красного.

Указанные красители дают на коже хороший черный цвет.

В настоящее время основные красители для крашения кожи находят сравнительно небольшое применение. Среди них можно указать лишь на хризоидин и основной коричневый.

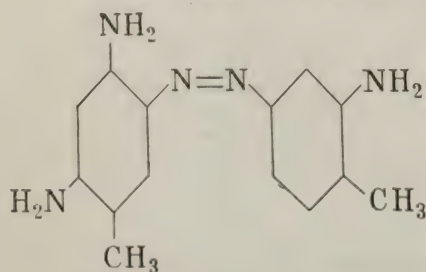
1. Хризоидин. Краситель получается сочетанием хлористого бензолдиазония с *м*-фенилендиамином. Выделяется в виде солянокислой соли и окрашивает кожу в чистый цвет.



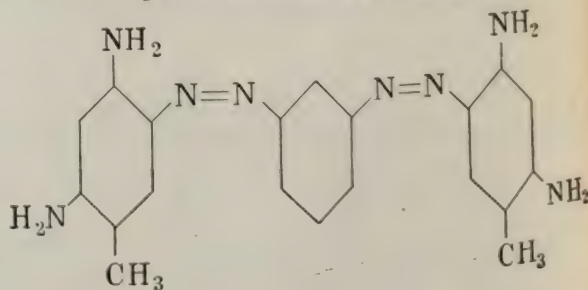
2. Основной коричневый. Получается диазотированием *м*-толуилендиамин и сочетанием диазотолуилендиамин с *м*-толуилендиамином.

Обычно этот краситель встречается в виде смеси моноазо- и дисазокрасителя, который получается диазотированием полученного моноазокрасителя и последующим сочетанием с еще одной молекулой *м*-толуилендиамин.

Структурная формула указанных красителей следующая:



Моноазокраситель



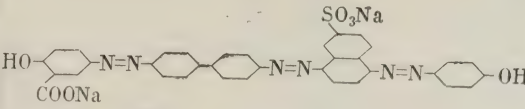
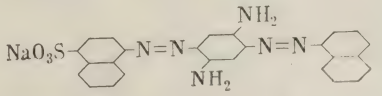
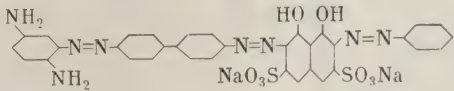
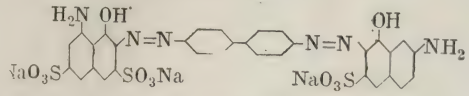
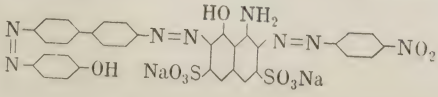
Дисазокраситель

В настоящее время для крашения кожи сравнительно широко применяют прямые азокрасители. Основные из них мы даем в табл. 60.

Из прямых красителей также находят применение для крашения кожи смесовые красители. В качестве примера можно привести краситель прямой черный для хромовой кожи. Данный краситель

Получение красителя		Структурная формула		Группа	Название красителя
Получается сочетанием диазобензидина с молекулой салициловой кислоты и кислоты Клеве, в которой кислотный диазотированием полученного диазокрасителя и сочетанием с молекулой фенола				Триазо	Прямой коричневый 2 ЖХ

Таблица 60

№ п. п.	Название красителя	Группа	Структурная формула	Получение красителя
1	Прямой коричневый 2 ЖХ	Триазо		Получается сочетанием диазобензида с молекулой салициловой кислоты и кислоты Клеве, диазотированием полученного диазокрасителя и сочетанием с молекулой фенола
2	Прямой светло-коричневый К	Дисазо		Сочетанием одной молекулы 1—4-диазонафталинсульфокислоты с молекулой <i>м</i> -фенилендиамина и последующим сочетанием полученного моноазокрасителя с диазонафталином
3	Прямой черный 3	Триазо		Получается сочетанием диазобензида с Н-кислотой в кислой среде и последующим сочетанием с диазоанилином и <i>м</i> -фенилендиаминном
4	Прямой диазо-черный С	Дисазо		Получается сочетанием диазобензида с гаммакислотой и Н-кислотой
5	Прямой зеленый	Триазо		Получается сочетанием бисдиазодифенила с моноазокрасителем из <i>п</i> -нитроанилина и Н-кислоты с одной стороны и фенолом — с другой

получается смешением двух прямых красителей: прямого черного 3 и прямого диазочерного С. Краситель на хромовой коже дает хороший черный цвет и очень хорошую эгализацию.

Говоря об азокрасителях, следует отметить, что существует так называемое ледяное крашение, при котором окрашиваемый объект вначале обрабатывают каким-нибудь органическим ароматическим полупродуктом, являющимся азосоставляющей, затем раствором диазосоставляющей, в результате чего на волокне непосредственно происходит реакция сочетания. Так как процесс крашения осуществляется при сравнительно низких температурах, то этот метод получил название ледяного крашения. В качестве примера применения этого метода проф. Чернов приводит крашение велюра в глубокий черный цвет, где в качестве диазо берется краситель прямой диазочерный С. Последний диазотируется непосредственно на полуфабрикате и подвергается сочетанию с *м*-толуилنديамином.

В результате образуется исключительно прочная окраска к сухому и мокрому трению.

ХИНОНИМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

В основе строения хинониминовых красителей лежат арил-замещенные хинонимина и хинондиимина:



Хинонимин



Хинондиимин

В кожевенной промышленности для крашения кожи применяются нигрозины, которые по своей структуре и методам получения относятся к группе хинониминовых красителей. Строение этих красителей до настоящего времени почти совершенно не выяснено.

Исходными продуктами для получения нигрозинов являются анилин, солянокислый анилин, нитробензол. Все указанные продукты с железными стружками сплавляются в чугунном котле при постепенном повышении температуры до 185°. По окончании реакции сплав застывает в твердую массу. В результате плавки получается соединение, не растворимое в воде, растворимое в анилине, нитробензоле и спирте. Это соединение известно под названием

основания нигрозина или спирторастворимого. Согласно ГОСТ, золы в этом нигрозине содержится около 2,5 %, а влаги — около 4 %.

Для получения водорастворимого продукта основание нигрозина подвергают сульфированию, в результате чего образуется Na-соль сульфокислоты нигрозина. Водорастворимые нигрозины применяются для крашения кожи в черный цвет, а также для крашения шерсти и шелка.

Водорастворимый нигрозин выпускается трех марок:

- 1) нигрозин водорастворимый,
- 2) нигрозин водорастворимый К,
- 3) нигрозин водорастворимый малозольный.

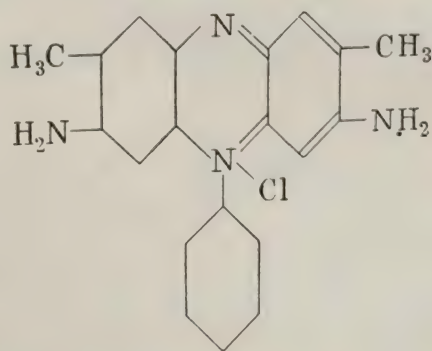
Содержание влаги — около 25 %, содержание золы колеблется от 18 до 23 %, нерастворимых примесей — 1,3 %.

Известен также жирорастворимый нигрозин, который получается в результате обработки основания нигрозина едким натром. Полученный продукт растворим в жирах и применяется главным образом для изготовления обувных кремов.

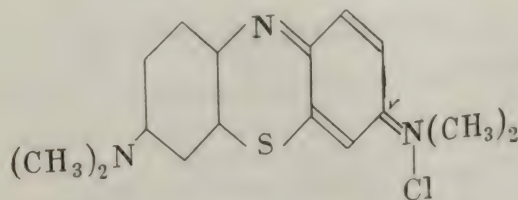
Кроме нигрозинов, из класса хинониминовых красителей можно назвать сафранин, имеющий применение для крашения кожи.

Сафранин получается в результате окислительной конденсации *л*-толуидина, *о*-толуидина, анилина с двуххромовокислыми солями в качестве окислителя.

Сафранин относится к азиновым красителям и имеет следующую структуру:



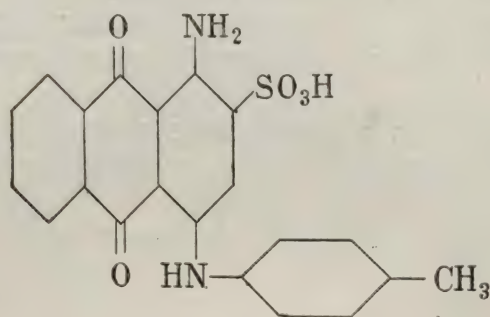
Из тиазиновых красителей следует упомянуть метиленовый голубой, имеющий следующую формулу:



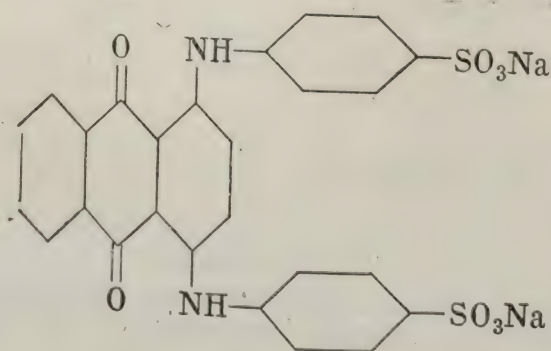
АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Из всех кислотных красителей ализариновые кислотные красители отличаются своей прочностью, яркостью и чистотой цвета. Они являются производными антрахинона и представляют собой продукты сульфирования диоксиантрахинонов либо сульфопроизводные amino- и иминооксиантрахинонов. В производстве кожи они находят применение для крашения хромовой кожи, в случае необходимости глубокого прокраса, для переплетной кожи и замши. Наиболее распространенным красителем этого класса, применяющимся в кожевенном производстве, следует назвать кислотный ализариновый сафироль А. Данный краситель получается из α -аминоантрахинона, который при запекании с бисульфитом переходит в 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоту. Полученный продукт бромируют и сплавляют с *n*-толуидином.

Формула красителя может быть представлена в следующем виде:



Находит также применение краситель кислотно-сине-черный антрахиноновый С

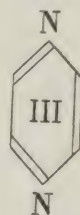
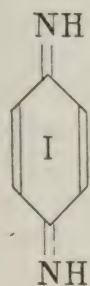


СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ

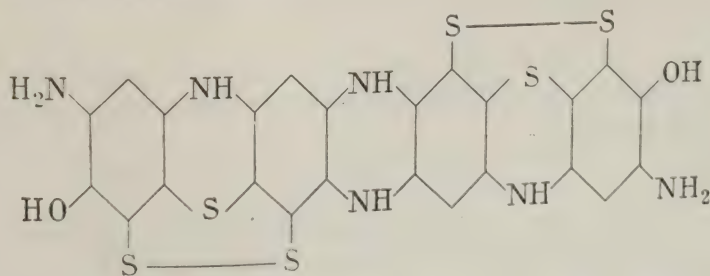
Процесс получения сернистых красителей называется сернистой плавкой. В качестве исходных материалов применяют органические ароматические соединения и сероотдающие вещества (сера и полисульфиды, главным образом Na_2S_4 — Na_2S_5). Процесс плавки происходит при температуре от 150 до 280°, в зависимости

от того, с чем ведется плавка, а именно: с серой плавка производится при 280°, а с полисульфидами — при 150°.

Сернистые красители представляют собой нерастворимые в воде аморфные осадки, легко растворимые в сернистом натрии с образованием лейкосоединений, которые от кислорода воздуха окисляются и вновь переходят в нерастворимый краситель. Выделение красителя в чистом виде почти невозможно, вследствие чего строение сернистых красителей мало изучено. Установлено, что синие, черные и зеленые красители являются преимущественно производными тиазина [I], желтый и коричневый имеют в своем составе тиазоновое кольцо [II], а красно-коричневые являются производными азина [III].



Среди черных сернистых красителей известен краситель под названием сернистый черный, который получается из динитрохлорбензола путем сплавления со щелочью, восстановления полученного продукта и запеканием с серой. Имеющиеся работы в этом направлении позволяют предположить сернистому черному придать следующую структуру:



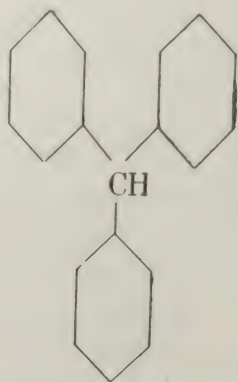
Данный краситель в воде нерастворим, и для придания растворимости его осаждают бисульфитом и высушивают при невысоких температурах и доступе воздуха.

Сернистый черный, осажденный бисульфитом, можно рассматривать как нестойкий продукт присоединения бисульфита к красителю.

Полученный продукт известен под названием нигросульфина или сульфинового черного, растворим в воде и находит применение для крашения хромовой кожи и шубной овчины.

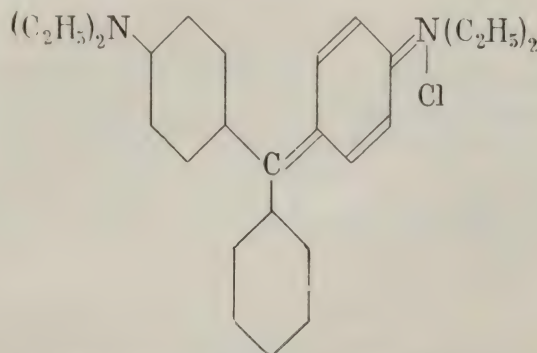
ТРИАРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Триарилметановые красители являются производными трифенилметана, у которого в *п*-положении к центральному углероду находятся ауксохромы. Красители характеризуются исключительно ярким цветом.

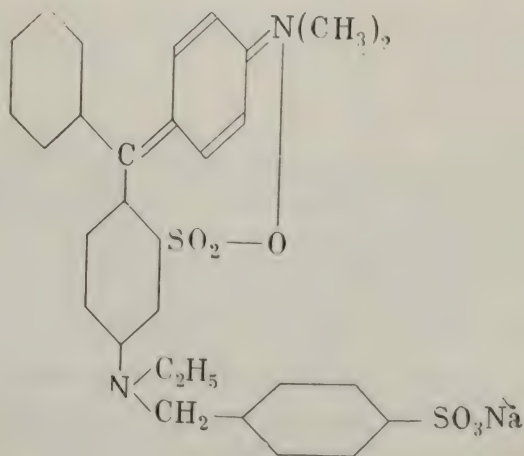


При крашении кожи применяются следующие триарилметановые красители:

1. Основной яркозеленый, который получается путем конденсации диэтиланилина и бензальдегида:



Из кислотных красителей триарилметанового ряда назовем кислотный фиолетовый:



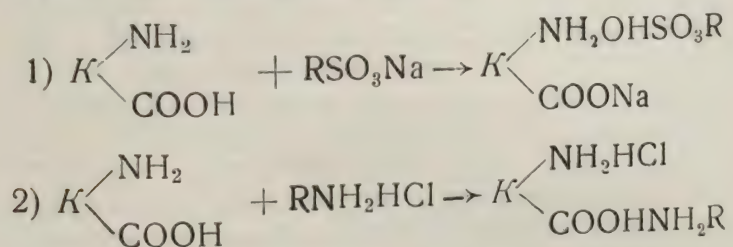
6. ТЕОРИИ КРАШЕНИЯ

Крашение представляет собой совокупность физических и химических процессов, посредством которых окрашиваемые объекты без видимого изменения их физической структуры и внешней формы приобретают тот или иной цвет, достаточно прочный по отношению к поту, свету, механической чистке, мытью и т. д.

С самого начала научного исследования процессов крашения выявились два противоположных направления в их толковании, а именно: одни исследователи рассматривают этот процесс как химическую реакцию, другие подходят к нему с чисто физической точки зрения. Нас в данном разделе интересует вопрос о взаимодействии животных волокон с красителями.

Изложенное выше представление о строении белков, имеющих свободные amino- и карбоксильные группы, которые могут вступать в реакции, явилось поддержкой для сторонников химической теории.

Согласно этой теории, основой крашения является реакция солеобразования между основными и кислотными красителями, с одной стороны, и соответственно карбоксилами и аминогруппами белка — с другой, по следующей схеме:



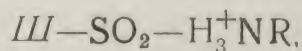
Эта точка зрения подкрепляется работами, проведенными такими крупными русскими исследователями, как акад. А. Е. Порай-Кошиц [4].

Изучая взаимодействие шерсти с красителем, акад. А. Е. Порай-Кошиц установил, что для насыщения окрашиваемого объекта красителем имеется определенный предел, при котором все основные группы шерсти, ионизированные в данной ванне, входят в соединение с красителем. Этот предел насыщения равняется 0,8—0,83 мг-экв на 1 г воздушносухой шерсти, и он не зависит ни от строения красителя, ни от его молекулярного веса, ни от концентрации и ни от числа сульфогрупп в красителе.

Для изменения предела насыщения рН ванны также не имеет значения. Последний увеличивается лишь при гидролизе белка до 1,01 мг-экв на 1 г шерсти. Это обстоятельство подтверждает химическую точку зрения на взаимодействие красителя с белком.

Изучая свойства волосяного покрова меховой шкурки после крашения, Е. В. Матюшина установила, что в окрашенном волосе

серы меньше, чем в натуральном, но связана она в молекуле кератина значительно прочнее. На основании этого Е. В. Матюшина делает заключение, что на месте дисульфидных мостиков образовались новые, более прочные связи и что, наряду с указанным выше присоединением красителя по линии карбоксильных и аминок групп, происходит также присоединение его к активным группам кислотного характера, образовавшимся на месте дисульфидных связей:



где III — радикал кератина;

R — радикал красителя.

Сторонники физической теории рассматривают процесс крашения как адсорбцию красителя волокном, где частицы красителя, проникая внутрь окрашиваемого объекта, удерживаются там силами капиллярного притяжения.

В настоящее время большинство исследователей, занимающихся изучением процесса крашения животных волокон, придерживается химической точки зрения по вопросу взаимодействия их с красителями, учитывая при этом важность таких факторов, как диффузия, осмос, адсорбция, степень дисперсности и пр.

Следует отметить, что при крашении кожи мы сталкиваемся с таким явлением, когда краситель вступает во взаимодействие не с чистым коллагеном, а с комплексом коллагена и дубителя [5], что в сильной степени затрудняет понимание процесса крашения.

Если мы будем сравнивать поглощение красителя и интенсивность окраски кожи разных методов дубления с крашением шерсти, то увидим, например, что кожа, выдубленная синтанами, окрашивается слабее кислотными и прямыми красителями. Это, по всей вероятности, можно объяснить тем, что имеющиеся в коллагене свободные аминокгруппы насыщены сульфокислотами, имеющимися в дубителе.

Кожа хромового дубления окрашивается даже несколько интенсивнее, чем шерсть, что некоторые исследователи склонны объяснить тем, что кислотные и прямые красители дополнительно связываются с гидроокисью хрома, имеющейся на волокне.

Кислотные, прямые и основные красители, как доказано работами акад. Порай-Кошица, вступают в химическое взаимодействие с белком по ранее написанной схеме. Так как прямые красители отличаются большим размером частиц, то диффузия их в толщу коллагена проходит значительно медленнее.

На процесс крашения влияет целый ряд факторов, как, например, температура, продолжительность, рН ванны, предварительная подготовка к крашению. Влияние этих факторов подробно излагается в главе XVI.

1. А. Е. По
2. И. М. К
3. Н. В. Ч
4. А. Е. По
1949. 5. В. Е. Ли
делки кожи хром

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Порай - Кошиц, Красящие вещества, Техническая энциклопедия, т. XI.
2. И. М. Коган, Курс технологии и химии красителей, ГНТИ, 1939.
3. Н. В. Чернов, Технология кожи, т. II, Гизлегпром, 1939.
4. А. Е. Порай - Кошиц, Избранные труды, изд. Академии наук СССР, 1949.
5. В. Елисеева и В. Атовмян, Теория и практика крашения и отделки кожи хромового дубления, Гизлегпром, 1946.

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

1. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Для придания коже красивого внешнего вида (блеска) и защиты ее лицевой поверхности от внешних воздействий при окончательной отделке она подвергается покрывному крашению, при этом цвет кожи становится однородным по всей площади.

В качестве исходного материала для покрывного крашения широко применяются пленкообразующие вещества, которые являются основой покрытия, наносимого на лицевой слой кожи.

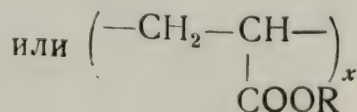
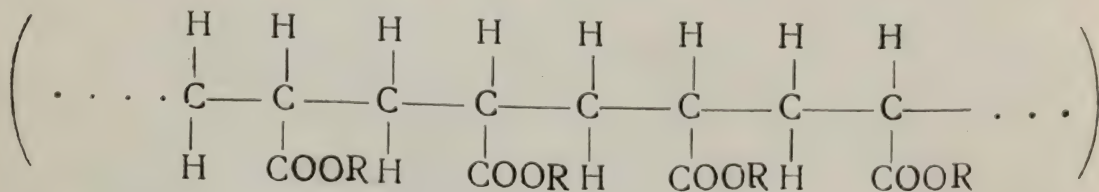
В кожевенном производстве пленкообразователями служат высокомолекулярные вещества — как природные, так и синтетические.

Основными способами получения высокомолекулярных веществ являются реакции полимеризации и поликонденсации.

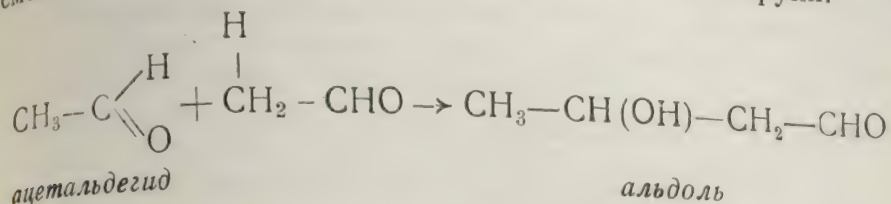
Полимеризацией называется процесс соединения большого числа одинаковых или различных молекул низкомолекулярного вещества при помощи главных валентностей в одну большую молекулу высокополимерного вещества.

Полимеризация может происходить:

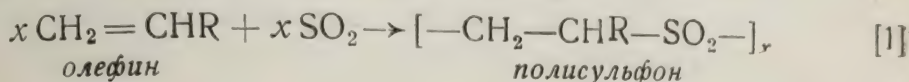
а) за счет превращения нескольких двойных связей в простые путем насыщения, например эфир акриловой кислоты с общей формулой $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ при определенных условиях образует длинные цепочечные структуры:



б) за счет соединения одинаковых молекул, сопровождаемого перемещением водородного атома или даже целых групп:



в) за счет специфической способности определенных групп различных соединений к взаимному присоединению:



Количество повторяющихся структурных единиц исходного вещества (x), образующее частицу полимера, называется степенью, или коэффициентом полимеризации. От него зависит длина цепи главных валентностей, молекулярный вес и свойства полимера. Степень полимеризации, в свою очередь, связана с природой исходного вещества и условиями проведения процесса.

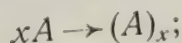
Степень полимеризации

$$x = \frac{M}{\nu},$$

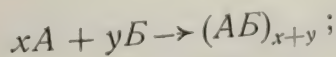
где M — молекулярный вес полимера;
 ν — молекулярный вес мономера.

В процессе полимеризации всегда образуется смесь веществ с различной длиной цепи и, следовательно, различного молекулярного веса. Поэтому в случае высокомолекулярных соединений всегда имеется в виду «средний» молекулярный вес, который может иметь значение, равное нескольким тысячам и даже сотням тысяч. Большое влияние на процесс полимеризации оказывают катализаторы и инициаторы.

Полимеризация подразделяется на следующие виды:
 а) истинная, или гомополимеризация, — образование из исходных молекул полимеров с таким же процентным составом:



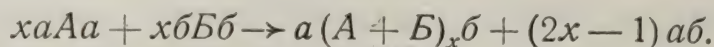
б) совместная полимеризация, или сополимеризация, — образование высокомолекулярных веществ из разнородных исходных молекул:



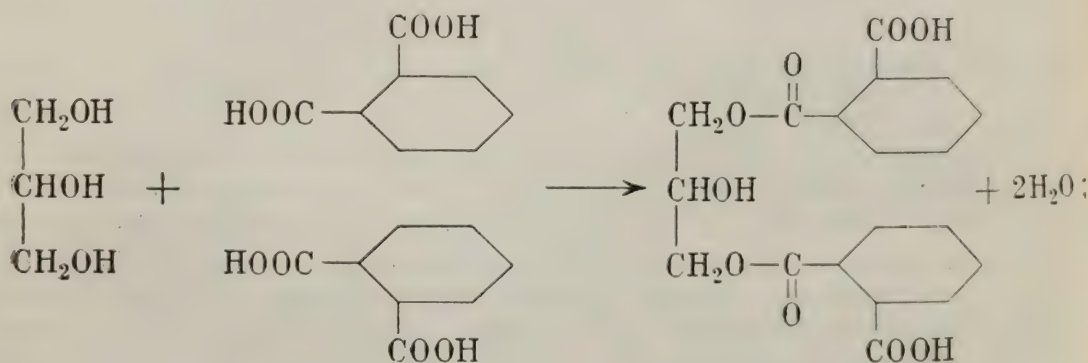
При этом, наряду с образованием сополимеров, образуются и полимеры. Взаимное насыщение двойных связей при полимеризации.

происходит благодаря активизации их под действием тепла, света, электрических разрядов и других факторов или при участии катализатора через образование промежуточных соединений. Реакция полимеризации бывает двух типов: цепная и ступенчатая. Например, полимеризация различных акрилатов имеет цепной характер. В результате полимеризации могут образовываться как линейные, так и пространственные (сетчатые) полимеры. В отличие от поликонденсации процесс полимеризации обычно является необратимым.

Поликонденсацией называется процесс образования высокомолекулярных соединений (линейных и трехмерных) из исходных низкомолекулярных веществ, сопровождающийся выделением воды или других простых молекул, например, NH_3 , HCl и т. п. [1] по общей схеме:

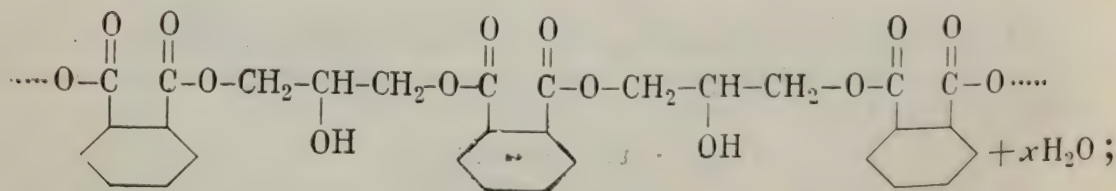


Если в реакции участвуют одинаковые молекулы, то процесс называется гомоконденсацией, если различные — то гетероконденсацией. Примером последней является получение глифталевой смолы. При нагревании фталевой кислоты с глицерином при 150°C сначала происходит эфиروобразование:



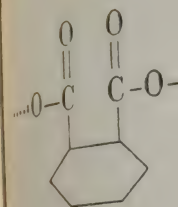
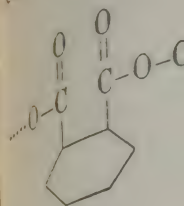
После этого скорость реакции замедляется и весь процесс идет в две стадии:

а) образование полимера такого типа:



также с выделением воды;

б) взаимодей-
выми группами
структуры:

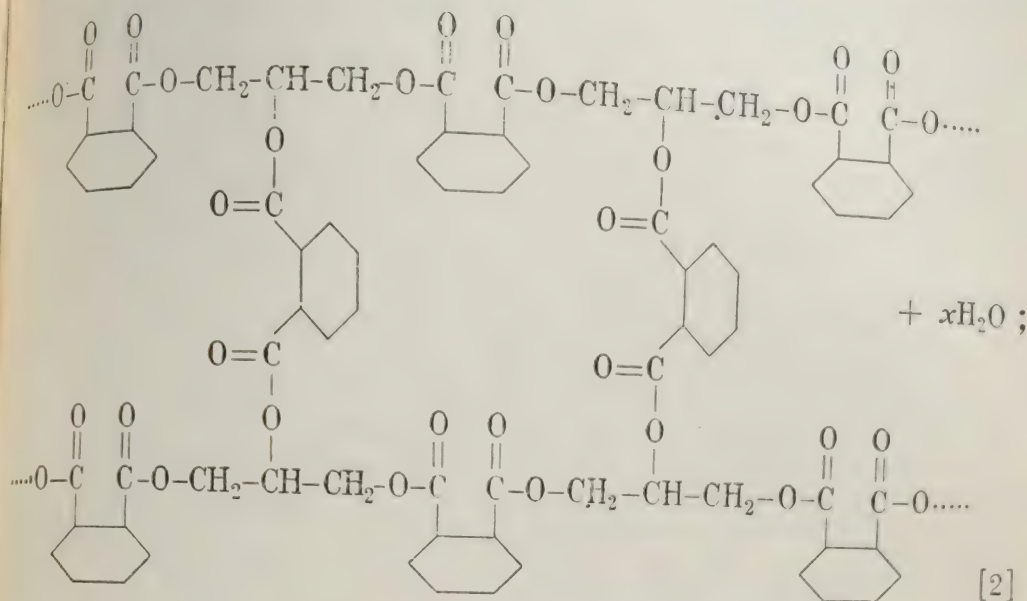


Вторая с
Следует
нений можно
к образованию
соединения,
целлюлоза);
ным строени
мал). Чем д
в состоянии
ческая проч
лени полим
она должна
Пленко
молекулярн
температурах
зователями
кими.

Пленко
упругие св
мени.

Кроме
тия кожи,
соединени
ность (для

б) взаимодействие фталевого ангидрида с вторичноспиртовыми группами линейного полимера с образованием трехмерной структуры:



Вторая стадия протекает более замедленно.

Следует отметить, что не из всех высокомолекулярных соединений можно получить пленки. По современным воззрениям [3], к образованию пленок способны только те высокомолекулярные соединения, которые имеют цепеобразные молекулы (например, целлюлоза); соединения, обладающие молекулами с разветвленным строением, вообще не способны образовывать пленки (крахмал). Чем длиннее цепи, тем более изогнутую форму они имеют в состоянии равновесия и тем выше упругие растяжения и механическая прочность получаемых пленок. Отсюда ясно значение степени полимеризации; для получения высококачественных пленок она должна быть достаточно высокой.

Пленкообразующее вещество должно быть аморфным; высокомолекулярные соединения, способные кристаллизоваться при температурах использования пленок, не могут являться пленкообразователями, так как они становятся при этом хрупкими и жесткими.

Пленкообразующие вещества должны сохранять прочность и упругие свойства в определенном интервале температур и во времени.

Кроме того, для пленкообразователей, применяемых для покрытия кожи, имеет значение гидрофобность высокомолекулярного соединения (для получения водоустойчивых пленок) и гидрофильность (для паропроницаемости пленок).

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Единой исчерпывающей классификации пленкообразующих веществ в настоящее время нет. В зависимости от характера процесса образования пленки А. Я. Дринберг [4] подразделяет все пленкообразователи на следующие группы:

1. Термопластические — образуют пленку в результате испарения растворителя. При повышении температуры пластичность пленок резко увеличивается вплоть до плавления. Пленки растворимы в соответствующих растворителях. Сюда относится акриловая смола, нитроцеллюлоза в смеси с пластификаторами также может быть отнесена к этой группе.

II. Термореактивные — образуют пленку в результате химической реакции, благодаря чему пленка теряет способность плавиться и растворяться.

III. Самоокисляющиеся — дают частично плавкие и растворимые пленки вследствие присоединения кислорода без нагревания. Все самоокисляющиеся пленкообразователи обычно термореактивны, но не все термореактивные вещества способны к окислению. К этой группе принадлежат высыхающие растительные масла.

IV. Химреактивные — превращаются в пленку под влиянием химических катализаторов без нагревания и без присоединения кислорода.

Хотя эта классификация и отображает процессы, происходящие при образовании пленки, все же она не является достаточно четкой.

Практически пленкообразующие вещества, применяемые для отделки кожи, чаще всего подразделяют на следующие виды [5]:

I. Водные пленкообразующие вещества:

- а) обратимые (животный клей, желатина, казеин);
б) необратимые, т.е. дающие пленку, не способную раство-
ряться в исходных растворителях.

II. Неводные пленкообразующие вещества:

- а) обратимые (нитроцеллюлоза, смоляные лаки);
б) необратимые (масляные лаки).

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НА КОЖЕ

Получение пленок покрывных красок на коже осуществляется путем нанесения раствора пленкообразователя со всеми другими необходимыми составными частями на поверхность кожи в виде очень тонкого слоя и последующего испарения растворителя. В последнее время стал применяться метод получения пленок из водных дисперсий (акриловые покрытия). Покрытие производится обычно несколько раз.

РАЗОВАТЕЛЕЙ

пленкообразующих веществ от характера процесса разделяет все пленко-

пленку в результате температуры плавления. Пленки относятся к пластификаторами

пленку в результате теряет способность

стично плавкие и кислорода без пластификаторов обычно тер- вещества способны хаживающие раститель-

в пленку под влия- и без присоедине-

процессы, происходя- является достаточно

применяемые для дующие виды [5]: ц е с т в а:

еин); особую раство-

вещества: ки);

КЕ

осуществляется всеми другими гь кожи в виде растворителя. ния пленок из не производится

В растворы покрывных красок, применяемых для отделки кожи, входят следующие составные части: 1) пленкообразующие вещества, 2) растворители, 3) красящие вещества, или пигменты, 4) пластификаторы, 5) некоторые специальные добавки.

Характер покрытий обуславливается природой пленкообразователя. В настоящее время для отделки хромовых кож для верха обуви применяются три основных вида покрытий: казеиновое, акриловое и нитроцеллюлозное. Частично применяется масляный лак. К пленкам, нанесенным на кожу, предъявляются следующие требования:

1. Пленки должны обладать определенным комплексом механических свойств: прочностью на разрыв, которая зависит от сил межмолекулярного сцепления молекул пленкообразующего вещества (когезии), пластичностью и эластичностью, которые должны быть не ниже соответствующих показателей самой кожи во избежание растрескивания пленки покрывной краски или нарушения связи с кожей при различных деформациях, претерпеваемых кожей при изготовлении и носке обуви. Кроме того, пленка должна иметь определенное сопротивление истиранию.

2. Пленка должна иметь достаточно высокую прилипаемость к коже (адгезию).

3. Необходимо, чтобы пленка была устойчива к старению, т. е. не теряла своих эластических свойств во времени и не разрушалась под действием окружающей среды, так как кожа предназначена на значительный срок эксплуатации.

4. Пленка, наносимая на кожу, должна, по возможности, не снижать гигиенических свойств последней, сохранять ее естественный вид и специфический рисунок лицевого слоя.

5. Пленка должна быть водостойкой, чтобы кожа не теряла хорошего вида в условиях носки обуви.

6. Имеют значение и оптические свойства пленок. Блеск их обуславливается степенью отражения света от их поверхности. Чем однороднее пленка, тем сильнее ее блеск, неоднородная пленка кажется матовой.

7. Чтобы пленку можно было наносить тонким слоем, рабочий раствор покрывной краски должен иметь хорошую укрывистость. Количественно укрывистость характеризуется отнесенным к 1 м^2 поверхности весом сухого остатка покрывной краски, необходимой для закрытия на стеклянной пластинке черной линии (г/м^2).

4. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНОК

В настоящее время образование пленки представляют как два параллельно идущие и взаимно связанные процесса: 1) испарение летучей части и 2) образование структуры пленки.

Кинетика испарения летучих компонентов раствора подчиняется закономерностям испарения для отдельных жидкостей или

их смесей при различных условиях; она безусловно играет большую роль в формировании свойств пленки, но она определяет лишь внешнюю сторону пленкообразования. Сущность же образования собственно пленки хотя и связана с процессом испарения, но зависит от поведения, состояния и взаимного расположения молекул пленкообразующего вещества в период формирования пленки

Процесс испарения происходит в три стадии:

1) вначале испарение идет, как со свободной поверхности жидкости; этот период короткий, так как вследствие испарения растворителя изменяется концентрация у поверхности пленки и происходит диффузия растворителя из нижележащих слоев пленки;

2) в поверхностном слое пленки образуется вязкий гель, и растворителю при улетучивании необходимо преодолеть сопротивление этого пленкообразного слоя;

3) испарение остатков растворителя, наиболее прочно связанного с пленкообразователем.

Скорость испарения зависит от упругости пара растворителя, от молекулярного веса пленкообразователя, вязкости раствора, от присутствия поверхностноактивных веществ. Крупнодисперсные пигменты ускоряют испарение, мелкодисперсные — замедляют.

Если скорость испарения равна g г/см² мин, то сопротивление испарению выражается обратной величиной: $R = \frac{1}{g}$. Общее сопротивление испарению будет равно:

$$R = R_I + R_{II} + R_{III},$$

где R_I — сопротивление диффузии слоя насыщенного пара растворителей над поверхностью пленки;

R_{II} — сопротивление поверхности гелеобразного слоя;

R_{III} — сопротивление всего слоя пленки, включая оставшийся растворитель [4].

Однако, помимо испарения растворителя, на процесс образования пленки влияют многие факторы:

а) характеристики раствора: концентрация, вязкость, температура;

б) характер исходного пленкообразователя и степень его химической и физической неоднородности;

в) состав летучего растворителя, его физико-химические свойства, сродство к пленкообразователю;

г) состав и количество пластификатора;

д) условия пленкообразования: температура, гигроскопичность и скорость движения воздуха, величина удельной поверхности испарения, степень насыщенности парами летучего растворителя окружающей атмосферы.

Объяснение второй стадии образования структуры пленок базируется на понятии о стеклообразном состоянии высокомолекулярных веществ, разработанном советскими учеными (В. А. Каргиным, А. П. Александровым, П. П. Кобеко). По современным воззрениям [3], в зависимости от внешних условий тела могут находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Состояние это обусловлено соотношением между двумя факторами: тепловым движением частиц и силами взаимодействия между ними.

Если энергия теплового движения превышает силу взаимного сцепления частиц, то тело находится в газообразном состоянии. Частицы газа имеют прямолинейно-поступательное движение, направление которого может меняться при столкновении их друг с другом. Если же сила взаимодействия частиц больше, чем энергия теплового движения (для данных условий), то тело переходит в жидкое состояние. Частицы жидкости могут иметь только колебательное движение, причем центры колебания постепенно перемещаются.

Для жидкости характерно беспорядочное перемещение частиц, т.е. наличие текучести. Здесь уже имеет значение химическая природа жидкости, способность ее ассоциироваться. Для твердого тела характерно колебательное движение его частиц около фиксированного в пространстве равновесного центра и отсутствие текучести. Переход веществ из жидкого в твердое состояние может происходить двумя путями, с образованием: а) твердого кристаллического анизотропного тела и б) стеклообразного изотропного тела. До последнего времени термодинамически устойчивым состоянием считалось кристаллическое, а аморфное (стеклообразное) — неустойчивым, со временем обязательно переходящим в более устойчивую кристаллическую форму. Исследования последних лет привели к выводу, что стеклообразное состояние является вполне термодинамически устойчивым четвертым агрегативным состоянием веществ, или, по крайней мере, имеет такое же самостоятельное значение, как и кристаллическое.

Переход в стеклообразное состояние вкратце сводится к следующему. Ослабление теплового движения частиц может происходить вследствие охлаждения или увеличения размеров частиц благодаря ассоциации (а также конденсации и полимеризации). Степень ассоциации также зависит от температуры; снижение температуры благоприятствует образованию более крупных комплексов ассоциированных молекул. При определенных значениях температуры тепловой энергии становится уже недостаточно для перемещения комплексов молекул — вещество застывает, структура его фиксируется в таком состоянии, в каком она оказалась в момент перехода в стеклообразное состояние.

В отличие от кристаллизации затвердевание или размягчение стеклообразного вещества происходит в интервале температур. Чем сложнее молекула вещества, чем больше в ней различных групп,

тем шире этот интервал; наличие примесей также влияет на него.

Переходить в стеклообразное состояние наиболее способны вещества, имеющие молекулы большого размера и сложного строения. Установлено, что присутствие гидроксильных и вообще полярных групп способствует стеклообразованию. Высокомолекулярные соединения весьма легко переходят в стеклообразное состояние, большинство из них вообще не кристаллизуется, и стеклообразование является единственно возможным переходом их в твердое состояние [3].

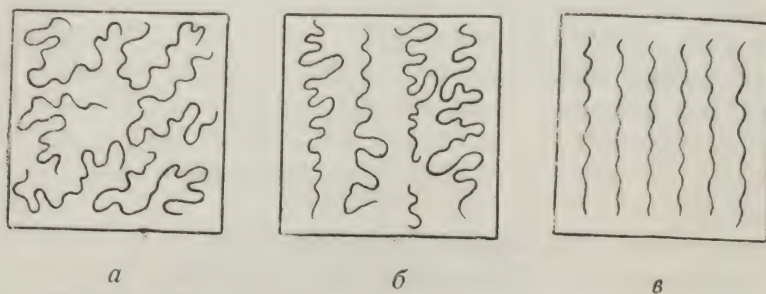


Рис. 98. Типы структур эфирцеллюлозных пленок:

а — изотропная пленка; *б* — анизотропная относительно устойчивая структура; *в* — анизотропная неустойчивая пленка

Основываясь на положениях, что высокомолекулярные соединения аморфны, в состоянии равновесия молекулы их имеют согнутую форму, а не ориентированную и что высокомолекулярные соединения способны застекловываться, П. В. Козлов [3] считает, что процесс образования пленки — это процесс перехода высокомолекулярного соединения из жидкого в стеклообразное состояние с фиксацией внутренней структуры пленки, имевшейся в период этого перехода.

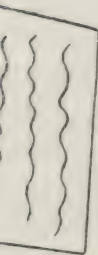
Формирование структуры пленки возможно лишь в период, когда вещество находится в состоянии текучести. Под внутренней структурой пленки понимается взаимное расположение цепей, включая и их форму [3].

Согласно исследованиям П. В. Козлова, структура пленок, полученных из эфиров целлюлозы, может быть трех типов:

- цепи и их звенья находятся полностью в дезориентированном состоянии, т. е. имеют максимально согнутую форму;
- при соблюдении общей ориентации цепей в целом отдельные звенья дезориентированы;
- полная ориентация цепей, т. е. они вытянуты в одном определенном направлении, — анизотропная пленка (рис. 98).

Предельно устойчивым состоянием является структура первого типа. Ориентированная структура в конечном счете при повышении температуры переходит в первый тип. Получение пленки

акже влияет на более сложные строение молекулярные состояние, стеклообразованное в твердом



ок:
ая струк-

ярные соеди-
имеют согну-
молекулярные
в [3] считает,
хода вы-
жидкого
цией вну-
йся в пе-

ь в период,
д внутренней
о л о ж е н и е

ура пленок,
ипов:

иентирован-
му;
лом отдель-

одном опре-

ура первого
е при по-
ние пленки

того или иного типа зависит от сочетания таких факторов, как степень межмолекулярного взаимодействия в пленкообразователе, температура, вязкость, количество пластификатора, а также и характер поверхности, на которую пленка наносится. Тип структуры пленки влияет на физико-механические свойства ее. С увеличением анизотропии механическая прочность пленок увеличивается, повышается модуль упругости, они сохраняют свои механические свойства в более широких интервалах температур.

5. УСАДКА ПЛЕНКИ

В процессе формирования пленки на поверхности кожи часть цепей пленкообразующего вещества может оказаться в ориентированном положении, так как имеет место некоторое растяжение цепей вследствие фиксирующего действия поверхности. Но, как указывалось выше, ориентированное состояние является неравновесным — в пленке возникают внутренние напряжения. Стремление системы перейти в устойчивое равновесное состояние вызывает релаксационные процессы, сопровождающиеся изменением геометрических размеров пленки, т. е. усадкой.

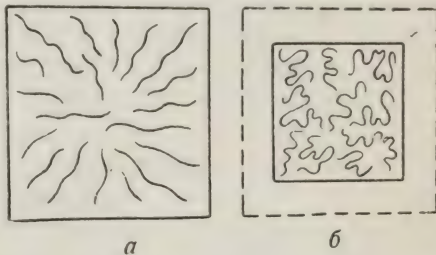


Рис. 99. Переход плоскоориентированной структуры (а) в изотропную структуру (б)

Таким образом, усадка обуславливается переходом вытянутых цепей пленкообразователя в более равновесное изогнутое состояние [3] (рис. 99). Релаксационные явления протекают во времени, часть из них происходит быстро — в период образования пленки (изменение расположения отдельных участков), часть же более медленно, уже после высыхания пленки (дезориентация цепей), вызывая ее усадку.

Величина усадки зависит от типа структуры пленки. Пленки со структурой первого типа имеют минимально возможную усадку, незначительную усадку имеют пленки со структурой второго типа; анизотропные пленки дают наибольшую усадку.

С увеличением внутренних напряжений усадка возрастает. На величину внутренних напряжений, возникающих в пленке, влияют температура, наличие пластификатора и скорость испарения летучей части. При замедленном испарении получают пленки с пониженными внутренними напряжениями, менее прочные, но дающие меньшую усадку. Если же скорость испарения летучих компонентов раствора выше скорости релаксации, то пленки будут обладать повышенной усадкой.

Присутствие пластификатора облегчает течение релаксационных процессов при образовании пленки, снижая тем самым вели-

1. Действие пластификатора отождествляется с действием «смазки», облегчающей скольжение структурных элементов высокополимера при деформирующих усилиях.

2. Исходя из представления о стеклообразном состоянии высокомолекулярных соединений, пластификации приписывается молекулярный механизм [3].

Чтобы пленка обладала нужными упругопластическими свойствами, цепи пленкообразователя должны иметь определенную подвижность, т. е. взаимодействие цепей друг с другом должно быть ослаблено. При введении пластификатора он блокирует активные группы пленкообразующего вещества, в результате чего степень взаимодействия между цепями снижается, что обеспечивает подвижность цепей при механических деформациях пленки и при течении релаксационных процессов в ней.

Аналогичный эффект достигается и при замене активных групп пленкообразующего вещества менее активными, например, при замене триацетата на ацетобутират.

Присутствие пластификатора способствует формированию более устойчивой (изотропной) структуры пленки.

П. В. Козловым показано, что эффект пластификации тем выше, чем сильнее ослаблено взаимодействие между эфиоцеллюлозными цепями. В случае полной блокировки активных групп материал превращается в истинно пластическое тело, обладающее текучестью.

Однако из практики известно, что в качестве пластификаторов применяются вещества, которые не способны химически взаимодействовать с пленкообразователями, например касторовое масло для нитроцеллюлозных пленок. В этом случае пластифицирующее действие объясняется способностью касторового масла поглощать и удерживать остаточный растворитель (спирто-эфирную смесь); аналогично объясняется и действие глицерина в казенных покрытиях [3]. Остаточный растворитель выполняет функции пластификатора.

8. СВЯЗЬ ПЛЕНКИ С КОЖЕЙ

Существенным свойством покрытия, наносимого при отделке кожи, является способность прилипать к лицевой поверхности ее и прочно на ней удерживаться. Это свойство обычно называют адгезией. Количественно адгезионная способность выражается работой отрыва пленки, отнесенной к единице площади образца (эрг/см^2) или единице ширины. Адгезия обуславливается не только свойствами пленкообразователя и условиями пленкообразования, но и характером лицевого слоя кожи. Адгезия жидкости к твердому телу характеризуется величиной краевого угла смачивания (рис. 100). При помещении капли жидкости на поверхность твердого тела она остается в виде капли, если силы межмолеку-

лярного взаимодействия больше, чем силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела, если же наоборот — то капля растекается. Угол между поверхностью материала и касательной, проведенной в месте соприкосновения с ней поверхности капли, называется краевым углом смачивания. При $\varphi = 0$ имеет место полное смачивание. Работа адгезии в данном случае выражается формулой [6]:

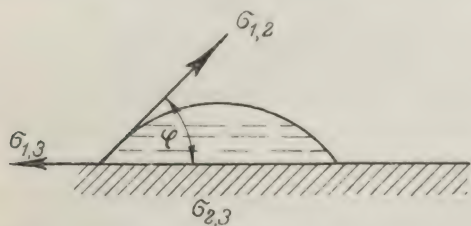


Рис. 100. Краевой угол смачивания

$$P = \sigma_{1,2} (1 + \cos \varphi),$$

где σ — поверхностное натяжение (индексы обозначают фазы); φ — краевой угол смачивания.

Необходимо отметить, что в динамических условиях (смещение капли) величина работы получается в десятки раз выше, чем работа, определяемая методом краевого угла, и зависит от скорости отрыва [6].

При нанесении покрытия на кожу необходимо, чтобы поверхность последней хорошо смачивалась им. Поэтому единые методики предусматривают такую операцию, как «смывка лица»; одновременно при этом повышается адгезионная способность.

В. И. Елисеева установила, что смачивающая способность раствора нитроцеллюлозной краски по отношению к поверхности кожи влияет на прочность удерживания готовой пленки и может служить критерием ее прилипаемости.

Природа сил, обуславливающих связь пленки с поверхностью, на которую она нанесена, различными авторами объясняется различно.

Адгезия за счет механических сил, т. е. вследствие физического сцепления пленки с неровностями поверхности, зависит от пористости смачиваемой поверхности, а также ее характера: гладкая или шероховатая [7]. Для кожи это безусловно играет роль, так как она представляет собой пористый материал. В литературе есть указания, что для более прочного связывания с красочной пленкой покрывной краски поры лицевого слоя кожи должны быть открыты [8]. Опытные данные [6] показывают, что прочность склеивания кожи натуральным каучуком по шероховатой поверхности (бахтарме) гораздо выше, чем по гладкой, и зависит уже целиком от механических свойств самой пленки. Но только механическими силами нельзя объяснить специфические особенности прилипания, например, пленка гуттаперчевого клея, нанесенная на поверхность кожи, частично входит в поры, но после высыхания без особых затруднений отрывается. Если же гуттаперчевую пленку нанести на ту же поверхность, но предварительно обработанную веществами, содержащими полярные группы, то прочность прилипания резко повышается [6].

Поэтому большинство авторов считает, что главной причиной адгезии являются специфические силы межмолекулярного взаимодействия: ориентационные, дисперсионные и индукционные. Возможно, что определенную роль играют и водородные связи.

В случае тончайших пленок экспериментально доказано, что при нанесении раствора пленкообразователя в граничном слое молекулярные цепи его ориентируются на поверхности так, что их длинная ось направлена перпендикулярно поверхности, образуя «частвокол» (рис. 101), и при высыхании пленки фиксируются в таком состоянии, причем от первого слоя ориентированных молекул начинают образовываться другие ряды ориентированных молекул, простирающихся в глубь пленки. Первый слой должен быть прочно скреплен с последующими, поэтому большое значение имеет прочность пленки, обусловленная силами взаимной связи молекул пленкообразующего вещества (когезия) [6].

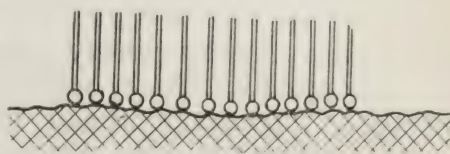


Рис. 101. Схема ориентации молекул пленкообразователя в граничном слое

В пленках покрывных красок на коже, вероятно, тоже имеет место ориентация молекулярных цепей пленкообразователя на поверхности кожи, но происходит ли она в направлении, перпендикулярном поверхности или параллельно к ней, из-за отсутствия опытных данных сказать трудно. Более вероятным кажется второй случай.

Для создания прочной связи пленки с поверхностью кожи существенное значение имеет наличие полярных групп на этой поверхности и поляризуемых — в пленкообразователе. Адгезия, следовательно, зависит от химической природы пленкообразователя и поверхности кожи и сродства их друг к другу.

Основной белок кожи — коллаген — вещество очень сложное, функциональные группы его имеют различный характер — и полярный и неполярный. Часть функциональных групп блокируется в результате дубления, а также, вероятно, крашения и жирирования. За счет оставшихся групп, имеющих в поверхностных слоях, может осуществляться связь пленки с кожей.

Исследования А. Н. Михайлова, а также В. А. Пчелина [9] показали, что поверхность желатины, набухшей в воде, имеет гидрофильный характер, если же эта поверхность определенное время находится на границе с воздухом (без подсыхания) или погружена в неполярную жидкость, то она становится гидрофобной. Качественные определения смачиваемости подтвердили это и для коллагена. Гидрофильность объясняется наличием в поверхностном слое полярных групп, гидрофобность — наличием углеводородных групп. Те и другие могут менять свою ориентацию в зависимости от полярности среды.

Поверхность кожи способна удерживать как водные (гидрофильные) так и неводные (гидрофобные) покрывные краски.

Б. В. Дерягин [6], определяя работу отрыва пленок от различных поверхностей, получил такие высокие значения, которые не могут быть объяснены действием межмолекулярных сил (и даже работой деформации пленки). Им выдвинута электрическая теория адгезии, согласно которой в граничных слоях поверхности и нанесенной на нее пленки возникает двойной электрический слой («микрореконденсатор»); при отрыве пленки вновь образовавшиеся поверхности имеют противоположные заряды, пленки удерживаются за счет притяжения между ними.

Основанием к этому послужил тот факт, что в процессе отрыва пленок от подкладки имеют место вспышки или треск. Автор наблюдал «разряды» при отрыве следующих веществ: нитроцеллюлоза — стекло, желатина — стекло, нитроцеллюлоза — желатина и др. Для возникновения разряда необходимым условием является большая скорость отрыва и малая влажность образцов при отрыве.

Для случая покрывного крашения кожи мы объясняем адгезию пленки к коже действием межмолекулярных сил с учетом и механического сцепления, так как лицевая поверхность кожи очень развита благодаря волокнистому строению и рельефна.

Факторы, от которых зависит прочность связи пленки с кожей, следующие:

1. Толщина пленки. Чем тоньше пленка, тем прочнее она удерживается на коже. Пленка нитроцеллюлозы при толщине в несколько десятков микрон отстает от стекла самопроизвольно, в то время как при толщине в несколько микрон работа отрыва ее достигает огромного значения [6].
2. Наличие полярных групп. Введение полярной глифталевой смолы увеличивает адгезионные свойства нитроцеллюлозных покрытий [10].
3. Смачиваемость поверхности кожи раствором данного пленкообразователя. Чем лучше смачивание, тем выше адгезия. Поэтому в покрывные краски часто вводят поверхностноактивные вещества (этиловый спирт, ализариновое масло и др.). Для увеличения смачиваемости рекомендуется предварительно обрабатывать поверхность кожи растворами смачивающих веществ; кроме того, для неводных покрывных красок — подбирать соответствующие растворители и разбавители (В. И. Елисеева).
4. Прочность самой пленки (когезия).
5. Наличие пластификатора. Как уже указывалось выше, в пленке, образованной на твердой подкладке, в том числе и на коже, остаются напряжения, так как при высыхании пленка не может свободно сокращаться. Вследствие этого в ней возникают релаксационные процессы, стремящиеся выравнять напряжения. Добавление пластификатора (а также и повышение температуры)

активирует про
нию [6].

6. Харак
покрывной крас
слоя кожи. Н
снижает прочн
покрытия при
на лицевой по
не играет роли
связи пленки
жировалась ко

7. Состав
новлено, что п
тия в той или

Пигменты
нию нитроцел
летучие компо
целлюлозной
крытия, котор
границе его с
жению на гр
ность наноси

Смачива
вающей спо
в его состав
колебаться п
собностью о
таты и, накл
их молекулы
следовательно
участием пл

Для ар
обнаружено
тия зависит

В случ
ности и доз
пленки.

8. На
покрывной

9. ВИД

В эти
щества ис

активирует процесс релаксации, а тем самым увеличивает адгезию [6].

6. Характер лицевого слоя кожи. При составлении покрывной краски учитывается плотность (или рыхлость) лицевого слоя кожи. Наличие жирового налета или других загрязнений снижает прочность прилипания пленки. Для нитроцеллюлозного покрытия при правильном проведении жирования (отсутствие жира на лицевой поверхности) состав применяемой жировой эмульсии не играет роли. Для казеинового и акрилового покрытий прочность связи пленки с кожей, наоборот, сильно зависит от того, чем жировалась кожа [8].

7. Состав покрывной краски. В. И. Елисеевой установлено, что почти все составные части нитроцеллюлозного покрытия в той или иной степени влияют на адгезию пленки к коже.

Пигменты оказывают лишь незначительное влияние на адгезию нитроцеллюлозной пленки к коже, решающее значение имеют летучие компоненты — разбавители и растворители. Адгезия нитроцеллюлозной пленки обусловлена смачивающей способностью покрытия, которое характеризуется поверхностным натяжением на границе его с кожей (последнее не идентично поверхностному натяжению на границе с воздухом). Чем лучше смачивающая способность наносимого покрытия, тем выше адгезия полученной пленки.

Смачивающая способность нитропокрытия зависит от смачивающей способности растворителей и разбавителей, входящих в его состав. В зависимости от подбора их адгезия пленки может колебаться в широких интервалах. Наилучшей смачивающей способностью обладают ароматические углеводороды, затем идут ацетаты и, наконец, спирты. Для спиртов и ацетатов с увеличением их молекулярного веса поверхностное натяжение повышается и, следовательно, падает адгезионная способность получаемых с их участием пленок.

Для ароматических углеводов такой закономерности не обнаружено. Таким образом, качество нитроцеллюлозного покрытия зависит от правильного подбора растворителей и разбавителей.

В случае казеиновых покрытий вид пигмента, степень дисперсности и дозировка его оказывают влияние на адгезионные свойства пленки.

8. Намокание кожи резко снижает адгезию к ней пленки покрывной краски (приблизительно в два раза).

9. ВИДЫ ПОКРЫТИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КОЖЕВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

БЕЛКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

В этих покрытиях в качестве основного пленкообразующего вещества используется казеин. Казеин — сложное белковое вещество

из группы фосфоропротендов, имеет амфотерный характер, однако кислотные свойства преобладают. В чистом виде казеин в воде только набухает (до 250 % от своего веса), с добавлением буры, соды, едкого натра и других щелочей дает коллоидные растворы, которые обладают большой вязкостью и клейкостью. Казеин находится в молоке в виде кальциевой соли, которая выделяется при действии кислоты или сычужного фермента или самоскисанием. Свойства казеина зависят от метода его получения. Технический сухой казеин представляет собой порошок светложелтого цвета; он гигроскопичен и во влажных условиях загнивает. В отличие от альбумина, казеин при нагревании не денатурируется, он не растворяется в органических растворителях — эфире, спирте, ацетоне и др. Хороший казеин должен иметь низкую кислотность, малое содержание жира и хорошо растворяться в слабощелочной среде, давая высоковязкие растворы.

Пленка, полученная из такого раствора, отличается прочностью и лучшей водостойкостью.

Характер и количество щелочи или соли, применяемой при растворении казеина, влияет на вязкость и клеящую способность растворов. Наиболее вязкими являются растворы казеина на едком натре, аммиаке и смеси буры с кальцинированной содой. Наименее вязкие растворы дают бура и кальцинированная сода.

Вязкость растворов при хранении, как правило, снижается. С. П. Зельдин [11] приводит следующие данные изменения вязкости и клеящей способности растворов казеина (табл. 61).

Таблица 61

Вещество, применяемое при растворении	Количество в % от сухого казеина	Вязкость* в сек.		Клеящая способность в кг/см ²	
		через 2 дня	через 14 дней	через 2 дня	через 14 дней
Бура	{ 10	540	9	98	13
	{ 25	2740	102	126	80
Сода кальцинированная . .	{ 7,5	221	5	80	10
	{ 20	4800	968	125	118
Едкий натр	{ 2	814	20	104	42
	{ 4	5640	9000	138	130
Аммиак	{ 5	2356	6000	132	145
	{ 15	1625	7200	130	130

Растворы казеина в концентрированных щелочах имеют низкую вязкость, так как при pH 10—10,5 начинается расщепление казеина.

* Показатели вязкости выражены временем истечения (в секундах) 100 мл раствора 20%-ной концентрации из вискозиметра с диаметром выходного отверстия 8 мм.

Пленка, полученная из казеинового раствора, обладает настолько низкими эластическими свойствами, что их даже не удается измерить. Для повышения эластичности казеиновой пленки применяют пластификаторы, которые влияют также и на водоустойчивость, блеск и твердость пленки. Наиболее употребительными пластификаторами являются глицерин и ализариновое масло; последнее является поверхностноактивным веществом, снижающим поверхностное натяжение растворов покрывных красок; оно усиливает смачиваемость ими поверхности кожи и повышает адгезионные свойства пленки. Целесообразно применять комбинацию этих пластификаторов. Глицерин сильно повышает гидрофильные свойства пленки, что, наряду с приданием пленке гибкости, снижает водоустойчивость [12].

Достоинствами казеиновых покрытий для кожи являются:

- 1) значительная адгезия пленки к коже;
- 2) способность сохранять естественную меру и специфическую ошупь кожи (не делают ее клеенкообразной);
- 3) сохранение вполне удовлетворительных гигиенических свойств кожи;
- 4) экономическая выгодность, так как в качестве растворителя применяется вода, а не органические растворители;
- 5) простота приготовления, удобство в работе.

Кроме того, они не огнеопасны, не взрывоопасны и не оказывают вредного действия на работающего.

Существенными недостатками их являются:

- 1) старение пленки во времени;
- 2) низкая водоустойчивость.

Старение пленки происходит при потере ею пластификаторов или при неправильной дозировке их. На устойчивость пленки к старению имеет влияние качество исходного казеина. По данным ЦНИКП [12], образцы казеина I сорта, имеющие высокую клеящую способность, не загнивают в течение двух суток и дают пленку, не трескающуюся при нагревании до 50° в течение 30 мин.; пленки из казеина III сорта при аналогичных условиях дают трещины в виде мелкой сетки уже через 5—10 мин. Толстые пленки даже из лучшего казеина и при применении любых пластификаторов не получают достаточно эластичными. Очень часто причиной трескания и осыпания пленки является неправильная подготовка лицевого слоя кожи, например, наличие на нем жировых веществ.

При попадании воды на пленку казеинового покрытия благодаря гидрофильности казеина пленка смывается, т. е. она образима. Самыми стойкими являются пленки из растворов казеина, полученных с применением нашатырного спирта (NH_4OH).

Для придания пленке водостойкости было предложено несколько методов, сущность которых сводится к переводу казеина и других белковых веществ, входящих в покрытие, в нераствори-

Таблица 61

нающая способность
в кг/см²

рез ция	через 14 дней
08	13
26	80
00	10
5	118
4	42
8	130
2	145
0	130

имеют низ-
асщепление

ндах) 100 мл
ыходного от-

мое состояние или к приданию поверхности пленки водоотталкивающих свойств (гидрофобности).

Поскольку раствор казеина при подкислении коагулирует, было предложено повышать водостойкость пленки путем обработки ее соляной кислотой, но это снижает срок эксплуатации кожи. «Задубливание» казеина хромовыми (или алюминиевыми) квасцами [13] повышает водостойкость пленки. При этом, хотя и получается хорошее закрепление, но на лицевой поверхности кожи образуется налет квасцов, который необходимо смывать; пленка становится ломкой. Кроме того, раствор хромовых квасцов непосредственно не смачивает пленку на поверхности кожи и к нему необходимо добавлять смачивающие вещества [14].

УкрНИКП [15] предложен и внедрен в практику метод получения водоустойчивых белковых покрытий путем добавления к ним хромового экстракта, причем хромовый экстракт готовится из хромового ангидрида; в качестве восстановителя применяется сахар, концентрация раствора 15 г/л, считая на Cr_2O_3 . Экстракт медленно прибавляют к рабочему раствору покрывной краски.

Последнее покрытие на коже производится смесью растворов кровяного альбумина и хромового экстракта. Водоустойчивость получается вполне удовлетворительная.

Чаще всего в качестве закрепителя применяют формалин, который химически взаимодействует с казеином, переводя его в нерастворимое состояние. Механизм этого взаимодействия указан в главе X.

При добавлении значительных количеств формалина водорастворимость казеина исчезает полностью, но при этом адгезионные, когезионные и эластические свойства пленки снижаются, она становится хрупкой и быстро стареет; поэтому количество применяемого формалина ограничено. Оно не должно ухудшать качества кожи и в то же время должно обеспечивать достаточную водостойкость.

Оптимальным является добавление 40—50 мл формалина на 1 л раствора, применяемого для закрепления. Аналогичное действие на пленку оказывают и пары формалина [16], но практически применять их сложно.

Придание пленке водоотталкивающих свойств, снижение ее смачиваемости достигается нанесением на нее аппретуры, составленной с применением шеллака или с добавлением латекса [8].

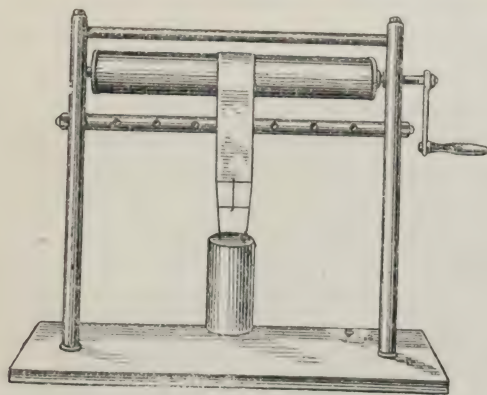


Рис. 102. Прибор для определения марки

Виды пок

и также путем
мультисинте
Водоустой
образов кожи
ность оценивает
Нужно ска
белковых пок
ованиям и да
для качества к
вопрос будет р
всех отношении

В данном
используются
сополимеризац
кислоты

ния акриловы
нас в СССР
премии Д. Н.
Акриловы
свету, воде,
обладают хор
В зависи
сильно колеб

Сое

Полимет

Полиэтил

Полибут

Полицикл

Эфиры
продукты, ч
получены в
и в виде в
меризации

На сво
зации. Суш
1. По
прозрачных
форму, где
в сплошну

38 Заказ 82

а также путем применения различных восковых эмульсий или эмульсий синтетических смол.

Водоустойчивость покрытий определяется путем испытания образцов кожи на маркость на приборе ЦНИКП (рис. 102). Маркость оценивается по балльной системе.

Нужно сказать, что в настоящее время нет закрепителя для белковых покрытий на коже, вполне удовлетворяющего всем требованиям и дающего абсолютно водостойкую пленку без ущерба для качества кожи. Дальнейшими исследованиями безусловно этот вопрос будет решен, и белковые покрытия станут наилучшими во всех отношениях.

АКРИЛОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

В данном случае в качестве основного пленкообразователя употребляются акриловые смолы, т. е. продукты полимеризации и сополимеризации эфиров акриловой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и метакриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$. Вопрос практического приме-



нения акриловых смол для покрывного крашения кожи разработан у нас в СССР в ЦНИКП в 1946 г. [17] лауреатом Сталинской премии Д. Н. Жемочкиным, В. И. Елисеевой и В. Е. Атовмяном.

Акриловые смолы — прозрачные бесцветные продукты, стойкие к свету, воде, спирту, кислотам и другим химическим воздействиям; обладают хорошей прилипаемостью и высокой эластичностью.

В зависимости от исходных мономеров свойства полимеров сильно колеблются, что видно из следующих данных:

Соединение	Свойства полимера
Полиметилакрилат	Твердый, эластичный, целлюлоидоподобный
Полиэтилакрилат	Менее твердый, более пластичный, эластичный
Полибутилакрилат	Пластичный, липкий
Полициклогексилакрилат	Твердый, крошащийся

Эфиры спиртов с разветвленной цепью дают более твердые продукты, чем эфиры с нормальной цепью. Полимеры могут быть получены в твердом стеклообразном виде, эластичными и гибкими и в виде вязких жидкостей. Выше уже приводилась схема полимеризации алкилакрилата (см. стр. 574).

На свойства смолы сильно влияют метод и условия полимеризации. Существует несколько методов полимеризации:

1. Полимеризация в блоке применяется для получения прозрачных изделий. Мономер с катализатором помещается в форму, где он под действием тепла и давления затвердевает в сплошную массу.

2. Полимеризация в растворе проводится в растворителе, хорошо растворяющем образующийся полимер. В этом случае получают полимеры невысокого молекулярного веса и более однородные по степени дисперсности. Применяются и такие растворители, которые растворяют мономер, но не полимер, который после окончания реакции отфильтровывается. Полимер получается еще более равномерным и с несколько более высоким молекулярным весом.

На величину молекулярного веса полимера влияет природа растворителя. В зависимости от применяемого растворителя молекулярный вес имел следующие значения [1]:

Растворитель	Мол. вес полиметил-метакрилата
Бутилацетат	41 000
Дихлорэтан	54 000
Этилацетат	58 000
Ацетон	75 000
Метилловый спирт 50 %-ный	166 000

3. Более новым способом является полимеризация в эмульсиях; он является более экономичным, так как не требует дорогих растворителей (средой обычно является вода). Исходный мономер энергично перемешивают в воде с добавлением эмульгатора и инициатора. В качестве эмульгаторов употребляются соединения, имеющие полярные молекулы, одна конечная группа которых является гидрофильной, а другая — гидрофобной (растворимой в мономере), например некаль, казеинат натрия, мыло, олеат аммония, сапонин и др. Инициаторами называются вещества, способные образовывать свободные радикалы, дающие начало цепной реакции. В качестве инициаторов применяются вещества, растворимые в воде или в мономере, например перекиси водорода, натрия, бензоила, диазоаминобензол, персульфат калия.

Водная среда обеспечивает большую скорость реакции, облегчает контроль температуры, обеспечивает равномерность продукта [1]. В результате получается дисперсия частиц полимера в водной среде — «латекс», с размером частиц 0,3 мк. Наилучшей клеящей способностью обладают полимеры со степенью полимеризации от 100 до 500.

По внешнему виду акриловая эмульсия молочнобелого цвета; содержание сухого остатка в ней не менее 18%. Хранится в стеклянной или деревянной таре при температуре не ниже 0°. Количество мономера в эмульсии не должно превышать 1% [18].

При высыхании тонкого слоя раствора или эмульсии получают прочные, эластичные пленки. Пленки, получаемые из эмульсии, высыхают гораздо быстрее и не требуют применения высоких температур, но зато обладают меньшей водостойкостью.

Виды полимеров

Акриловая эмульсия с повышением температуры 80°, а при 100° (100%), а при 100° температуры а в этом значе точка ломкости в случае приме для отделки к ниять. Для э пластификаторы фрезилфосфат.

Пластификатором до эссе полимер ствуют со см трочно в ней устойчивой к температур и

Точка ломки акрилата алкила, что и

Этилакрилат, стойкие и с б щих веществ.

Сополимеризация акрилами акри

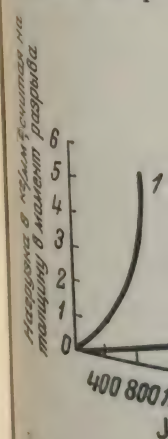


Рис. 104. Кривые зависимости скорости полимеризации акриловых эмульсий от температуры.

акриловые эмульсии, эластичность которых значительно

Акриловая смола относится к классу термопластических смол; с повышением температуры увеличиваются удлинения пленок (при температуре 8°C удлинение пленки равно 1547%, а при 22°C — 1930%), а прочность на разрыв уменьшается. При понижении температуры акриловые пленки теряют свою гибкость, а при определенном значении температуры становятся хрупкими и ломкими (точка ломкости), причем точка ломкости довольно высока, и в случае применения акриловых смол для отделки кожи ее необходимо понижать. Для этого в смолу вводятся пластификаторы: дибутилфталат, трикрезилфосфат или камфора.

Пластификаторы смешиваются с мономером до полимеризации; в процессе полимеризации они взаимодействуют со смолой, благодаря чему прочно в ней удерживаются, делая ее устойчивой к действию пониженных температур и к старению.

Точка ломкости нормального полиалкилакрилата зависит от длины цепи алкила, что иллюстрируется рис. 103.

Этилакрилат и бутилакрилат образуют пленки более морозостойкие и с большим удлинением без добавления пластифицирующих веществ.

Сополимеризация метилакрилата с эфирами акриловой кислоты дает смолы,

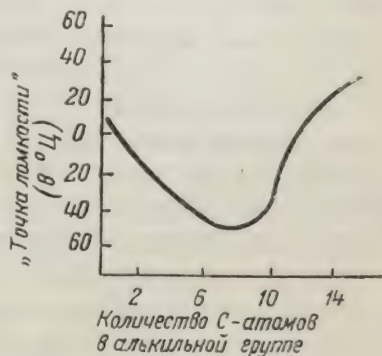


Рис. 103. Зависимость точки ломкости от длины алкильной цепи

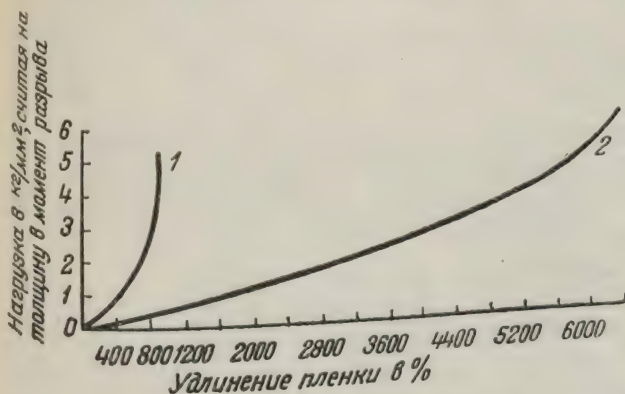


Рис. 104. Кривые удлинения акриловых пленок при различной скорости растяжения: 1—со скоростью 1,2 мм/мин; 2—со скоростью 10 мм/мин

с многофункциональными, которые после термической обработки резко увеличивают свою термоустойчивость, а также механическую прочность и твердость [19].

Акриловые смолы образуют эластичные пленки, имеющие удлинение до 1000% и более. Величина удлинения зависит от скорости их растяжения; с уменьшением скорости она очень сильно возрастает (рис. 104).

В настоящее время акриловые дисперсии применяются в качестве основы для кожевенных покрывных красок. Достоинством их является высокая эластичность пленки и устойчивость к старению, водостойкость и значительный блеск. Кожа, покрытая акриловой краской, сохра-

няет естественный вид и мерею, не теряет так сильно воздухопроницаемость, как при нитроцеллюлозном покрытии. Стоимость такого покрытия гораздо ниже, чем нитроцеллюлозного, так как вместо дорогостоящих растворителей применяется вода.

Акриловые эмульсии обладают высокими адгезионными свойствами по отношению к коже.

Большой интерес представляет применение кислых акриловых эмульсий ($pH = 2,0$). Обычно эмульсии имеют pH порядка 5; приготовленные с ними покрывные краски коагулируют на поверхности кожи, не проникая глубоко внутрь.

Кислые эмульсии более устойчивы, они не свертываются на поверхности кожи, но проникают на достаточную глубину, благодаря чему связываются с кожей очень прочно, — адгезия резко повышается. Повидимому, имеет значение присутствие полярных групп, вводимых с эмульгатором.

Выше указывалось, что намокание кожи ухудшает адгезию пленки покрывной краски, кислые акриловые эмульсии обладают высокой адгезией даже к мокрой коже [19].

Водоустойчивость акрилового покрытия зависит от содержания в нем влаги [17]; сушка при $30-35^\circ$ дает недостаточную водостойчивость, но она резко повышается при термической обработке — утюжке кожи при температуре плиты $90-95^\circ$.

Лощению кожи акрилового покрытия не подвергаются. Для отделки кожи наиболее пригодным является латекс марки П, который, по данным В. И. Елисеевой [17], имеет такие характеристики:

Содержание смолы	25%
Несполимеризовавшегося мономера . . .	0,13%
Степень полимеризации	170

При высыхании образуется прозрачная пленка, которая при толщине 0,25 мм имеет удлинение 1060% и предел прочности при растяжении 4 кг/мм², считая на поперечное сечение в момент разрыва (температура 25° , скорость растяжения 10 мм/мин).

Цвет краске придают различные концентраты (пигмент, затертый на защитном коллоиде, обычно казеиновом растворе), которые подбираются строго в соответствии с окраской кожи.

Нужно сказать, что введение пигментов снижает механическую прочность и удлинение пленки, но все же они остаются достаточно высокими.

Чтобы избежать коагуляции эмульсии, нужно придерживаться определенного порядка приготовления акриловых покрывных красок. К смеси концентратов добавляются растворы казеина, альбумина и др. — все тщательно перемешивается; при помешивании же вводится эмульсия акриловой смолы. Краска разбавляется водой до удельного веса 1,040—1,048.

Виды покр

Примерный
соста следующи

Конци
Раств
Акрил
Воды

Акриловые
каждого из

Доследнее пок
нитроцеллюлоз

Благодаря
некоторых

размягчени
акриловым

авленными р
нитроцеллюлоз

придает пленк
настоящее в

казеиновое и н
ним. Произво

нас в СССР
для разра

крытий для ко

В этих по
ые эфиры ц

азота. В зави
несколько вид

Растворимости
висит от соде

по степенью
набухает в во

при нитрации
в воде умень

По хими
кулярное сое

щихся звень

—0—

Примерный состав покрывной акриловой краски коричневого цвета следующий:

Концентрата (подобранного по цвету)	950 г
Раствора кровяного альбумина (10%)	950 мл
Акриловой эмульсии N 1 (23%)	5700 "
Воды	2800 "

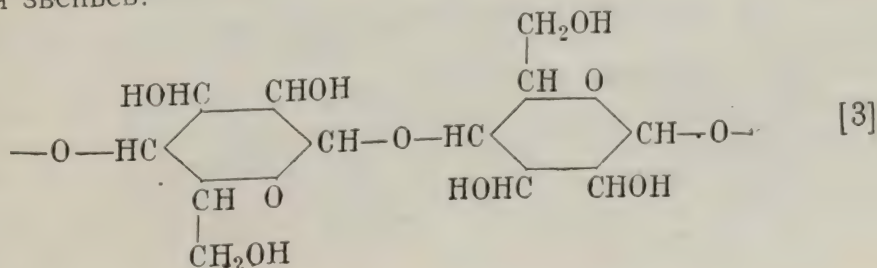
Акриловые эмульсии выпускаются четырех номеров. Применение каждого из них зависит от плотности лицевого слоя кожи. Последнее покрытие производится или раствором бесцветного нитроцеллюлозного лака или эмульсией монтанового воска [18].

Благодаря термопластичности акрилового покрытия на коже при некоторых операциях изготовления обуви может произойти его размягчение и сдвиг. Во избежание этого в методике отделки кож акриловыми красками и предусмотрено закрепление их разбавленными растворами бесцветного нитроцеллюлозного лака. Нитроцеллюлоза хорошо связывается с акриловыми смолами, придает пленке твердость и повышает ее термоустойчивость [20]. В настоящее время акриловое покрытие для кожи превосходит и казеиновое и нитроцеллюлозное и является наиболее перспективным. Производство синтетических высокомолекулярных веществ у нас в СССР развивается очень быстро, и имеются все возможности для разработки и других, еще более высококачественных покрытий для кожи на основе синтетических смол.

НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПОКРЫТИЯ

В этих покрытиях пленкообразователем являются азотнокислые эфиры целлюлозы (клетчатки) с различным содержанием азота. В зависимости от содержания азота они подразделяются на несколько видов: нитроцеллюлоза, коллоксилин и пироксилин. Растворимость нитроцеллюлозы в органических растворителях зависит от содержания в ней азота, набухание в воде также связано со степенью этерификации. Исходная целлюлоза гигроскопична и набухает в воде благодаря наличию в ней гидроксильных групп; при нитрации ОН-группы блокируются, и способность набухания в воде уменьшается.

По химической природе целлюлоза — типичное высокомолекулярное соединение, главная цепь ее составлена из повторяющихся звеньев:



Степень полимеризации достигает нескольких тысяч. По современным воззрениям, структура нитроцеллюлозы считается аморфной [3]. Доказана полидисперсность молекул.

При составлении нитроцеллюлозных покрытий для кожи применяют:

а) растворители — ацетон, амилацетат, бутилацетат и др., которые растворяют нитроцеллюлозу с образованием коллоидной системы;

б) разбавители — не растворяют нитроцеллюлозу, но вводятся в раствор для достижения нужной вязкости и для экономии растворителей в определенном количестве, выше которого уже вызывают осаждение (бензол и др.).

Некоторые органические жидкости сами по себе не растворяют нитроцеллюлозу, но в смеси с другими дают растворяющую смесь, например, этиловый спирт в смеси с ацетоном, спирто-эфирная смесь. Химическая природа растворителя влияет на формирование пленки, на свойства ее после высыхания и адгезию.

При выборе растворителя играет роль его растворяющая способность. Чем она сильнее, тем менее ассоциированы молекулы нитроцеллюлозы. Гомологические ряды растворителей с повышением молекулярного веса дают более вязкие растворы, т. е. имеют меньшую растворяющую способность. Чем выше растворяющая способность, тем большие количества разбавителя можно ввести в данный раствор. Обычно считается, что полярные вещества хорошо растворяются в полярных жидкостях. Нитроцеллюлоза обладает комплексом групп различной полярности, поэтому для ее растворения лучше брать смесь растворителей различной степени полярности.

Летучесть, т. е. скорость испарения, также является важным показателем растворителя.

Кинетика испарения, как уже указывалось, отражается на свойствах полученной пленки. Летучесть характеризуется величиной упругости насыщенного пара. Между скоростями испарения и температурами кипения растворителей нет прямой зависимости. При сравнении летучести обычно за основу принимают летучесть этилового эфира. Наиболее пригодны среднелетучие растворители.

Растворители должны быть неядовиты и по возможности неогнеопасны.

В табл. 62 приводятся характеристики некоторых растворителей [8].

Удлинение эфирцеллюлозных пленок без добавления пластификатора очень мало, поэтому введение его является необходимым. Для нитроцеллюлозных покрытий на коже в качестве пластификатора чаще всего применяют дибутилфталат, трикрезилфосфат и касторовое масло. Влияние их на свойства пленки характеризуется данными табл. 63 [8].

Виды по

Раствор

Этиловый эфир
Ацетон
Метилацетат
Этилацетат
Спирт этиловый
Амилацетат (чи
Бутанол
Бутилацетат 96

Пластифи

Касторовое ма
Трикрезилфосф
Дибутилфталат
Смесь трикр
с касторов
(3:1)
Смесь дибутил
сторным м

Добавл
ние пленки
а) прочность
Пласти
ляются на
а) жел
нирывать, н
б) неж
Дибут
касторовое
Важне
ность сохр
епитывать
«старение»

Таблица 62

Растворитель	Относительная летучесть (эфир — 1)	Температура кипения в °	Уд. вес (20/4)	Упругость пара в мм рт. ст. при 20°	Температура вспышки в °
Этиловый эфир	1	34—35	0,722	422	Ниже 0
Ацетон	2,1	55—56	0,8	180	— 16
Метилацетат	2,2	56—62	0,932	170	— 13
Этилацетат	2,9	74—77	0,900	72,8	— 2
Спирт этиловый 94 %-ный	8,3	78,3	0,804	45	+ 18,3
Амилацетат (чистый)	13	135—140	0,87	15,7	+ 25
Бутанол	33	114—118	0,812	5	+ 35
Бутилацетат 96 %-ный	11,8	121—127	0,879	18,0	+ 25

Таблица 63

Пластификаторы	Свежие пленки		После сушки в течение 250 час. при 50°	
	удлинение при разрыве в %	число двойных изгибов до появления первой трещины	удлинение при разрыве в %	число двойных изгибов до появления первой трещины
Касторовое масло	60	100	50	15
Трикрезилфосфат	130	450	90	120
Дибутилфталат	110	350	80	95
Смесь трикрезилфосфата с касторовым маслом (3:1)	150	600	130	200
Смесь дибутилфталата с касторовым маслом (3:1)	120	500	100	150

Добавление пластификаторов повышает относительное удлинение пленки и гибкость (сопротивление многократному изгибу), а прочность на разрыв понижается.

Пластификаторы для нитроцеллюлозных покрытий подразделяются на два вида:

а) желатинирующие, т. е. способные растворять, или желатинировать, нитроцеллюлозу,

б) нежелатинирующие, т. е. не растворяющие ее.

Дибутилфталат и трикрезилфосфат относятся к первой группе, касторовое масло — ко второй.

Важнейшим свойством пластификатора является его способность сохраняться в пленке (не испаряться, не вымываться и не впитываться кожей). Потеря пластификатора вызывает быстрое «старение» пленки.

Пленки с трикрезилфосфатом стареют быстрее, чем с дибутилфталатом, кроме того, трикрезилфосфат ядовит. Более высокомолекулярные пластификаторы, например диоктилфталат, прочнее удерживаются в пленке. Чем выше растворяющая способность пластификатора, тем дольше он удерживается в пленке.

Для повышения адгезионной способности в состав нитроцеллюлозных покрытий часто вводят смолы полярного характера, например глифталевую смолу [10].

Большим достоинством нитроцеллюлозных покрытий является их высокая водостойчивость.

К существенным недостаткам их относится то, что они резко снижают гигиенические свойства кожи, придают ей клеенкообразный вид и не устойчивы к старению (имеет место трескание и осыпание пленки вследствие потери пластификатора или вследствие того, что эфиры целлюлозы под влиянием света, кислорода воздуха, повышенных температур и других воздействий способны к деполимеризации). Кроме того, применение органических растворителей сильно повышает их стоимость.

Некоторые растворители огнеопасны, токсичны и взрывоопасны. В помещении, где происходит работа с ними, необходимо обеспечить мощную приточно-вытяжную вентиляцию; рекомендуются индивидуальные вентиляторы. Рециркуляция воздуха не допускается.

Электрооборудование должно быть взрывобезопасного исполнения с обязательным заземлением. Осветительная арматура также должна быть выполнена соответствующим образом. Отделение нитроцеллюлозных покрытий должно находиться в огнестойком помещении и иметь достаточное количество густопенных огнетушителей, ящики с песком и кошмы. Все правила по технике безопасности и противопожарные меры должны строгойше выполняться.

ЛАКОВОЕ ПОКРЫТИЕ

Лаковое покрытие придает коже характерный зеркальный блеск и красивый внешний вид. Если масляный лак наносить непосредственно на поверхность кожи, он будет проникать в поры, и кожа потеряет гибкость и мягкость. Во избежание этого на кожу предварительно наносят слой грунта, который должен иметь высокую адгезионную способность при минимальном проникновении в поры кожи. Грунты для кожи могут быть масляные, нитроцеллюлозные и комбинированные. В настоящее время применяются преимущественно комбинированные глифталево-нитроцеллюлозные грунты и масляные лаки.

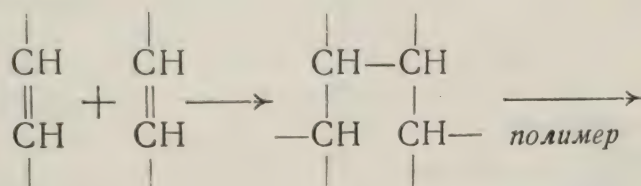
Льняное масло, из которого получается лак, относится к группе высыхающих масел; в состав его входят кислоты, имеющие ненасыщенные связи, благодаря чему оно способно полимеризоваться. Продукт полимеризации растворяют в скипидаре (или бензине).

При высыхании тонкого слоя такого раствора, нанесенного на за-
грунтованную кожу, получается блестящая эластичная пленка.
Свойства ее зависят от условий и степени полимеризации. Адгезия
лаковой пленки к коже настолько велика, что при разъединении
полосок кожи, склеенных лаком, разрыв происходит по лицевому
слою кожи [7].

Полимеризация масла происходит в процессе «варки» лака при
температуре 270—280° в течение нескольких часов в специально
устроенной электрической печи, которая должна быть снабжена
термопарой с гальванометром и реле для автоматической регули-
ровки температуры [21]. Так как варка лака происходит в присут-
ствии воздуха, то частично имеет место и окисление масла.

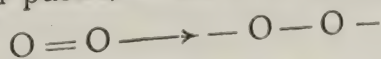
Свойства лаковой пленки зависят от того, какой процесс пре-
обладает.

Полимеризация, происходящая при высоких температурах, вы-
ражается схемой:



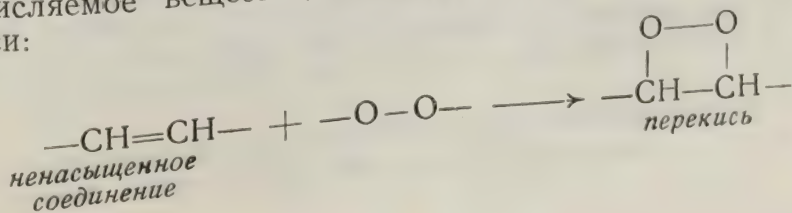
Установлено, что в результате полимеризации получают
трехмерные полимеры, составляющие основу неплавкой и нераство-
римой пленки, имеющие различную степень полимеризации; функ-
цию пластификатора в лаковой пленке выполняют остатки моно-
мера [4].

При высыхании пленки и частично при варке лака имеет место
процесс окисления за счет кислорода воздуха. Объяснение меха-
низма этого процесса было предложено еще в конце прошлого века
русским ученым А. Н. Бахом [22]. Свободный кислород может
вступать в соединение лишь тогда, когда ему извне сообщена энер-
гия, необходимая для разъединения его атомов:

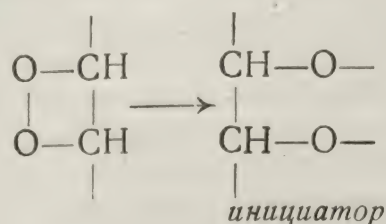


Для ненасыщенных веществ достаточно их собственной энер-
гии, чтобы вывести кислород из пассивной энергии — тепла, света,
случаях необходимо содействие посторонней энергии — электро-
энергии.

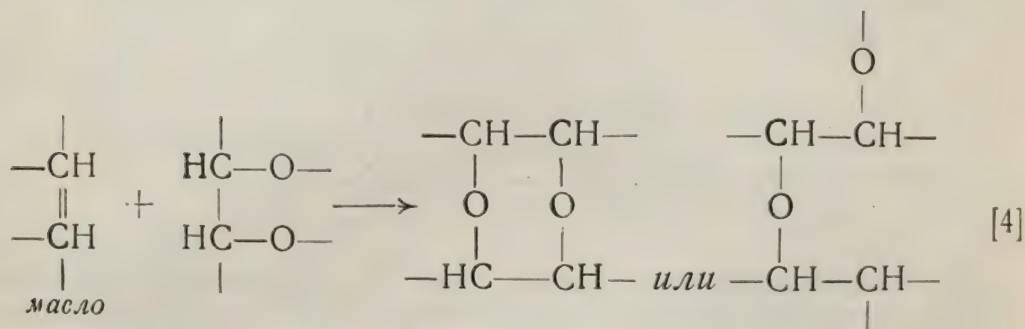
Окисляемое вещество, фиксируя группу $-\text{O}-\text{O}-$, образует
перекиси:



Перекиси являются неустойчивыми и способны переходить в активированную, тоже неустойчивую промежуточную форму, которая является «инициатором» образования высокополимера (подробнее см. гл. X).



Переход масла из жидкого состояния в твердую пленку обуславливается реакцией окислительной сополимеризации



При окислении или высыхании масла значительно увеличивается удельный вес его, иодное число падает, вязкость повышается.

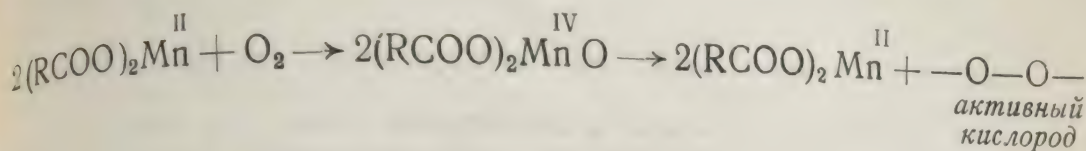
Эти процессы происходят в известной мере и в готовой лаковой пленке; окислительная полимеризация остатков мономера, играющего роль пластификатора, приводит к старению пленки.

Для ускорения полимеризации и высыхания при варке лака вводят ускорители (сиккативы), представляющие собой или окислы металлов (преимущественно железа, свинца, марганца, кобальта) или соли жирных, смоляных и других органических кислот и этих металлов.

В кожевенном производстве применяются уксуснокислый свинец, окись свинца, берлинская лазурь, бихромат калия [23]. Сиккативы оказывают каталитическое действие лишь тогда, когда они находятся в масле в молекулярнодисперсном состоянии [4]. Для каждого из них имеется своя оптимальная дозировка, выше и ниже которой скорость высыхания понижается. Обычно сиккативы комбинируют.

Наиболее активными сиккативами являются металлы, способные давать несколько окислов, высшие из которых неустойчивы,

благодаря чему они могут служить переносчиками кислорода. Механизм ускорения можно представить следующей схемой [4]



Активная форма кислорода ускоряет процесс окисления, который лежит в основе высыхания масла.

Нанесение лака на кожу производится при строго горизонтальном положении ее, для чего она натягивается на специальные рамы [21]. Покрытые лаком кожи сушатся при повышенной температуре продолжительное время (24—48 час.) до исчезновения «липкости» пленки, при этом она «вызревает».

Режим сушки в значительной степени влияет на механические свойства лаковой пленки и лакированной кожи. Повышение температуры сушки резко увеличивает прочность пленки.

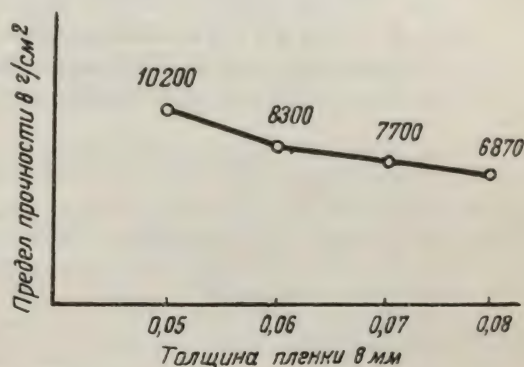


Рис. 105. Зависимость прочности пленки от ее толщины

Наибольшее удлинение пленка имеет после сушки при температуре 60°; практически сушка ведется при температуре 60—65° [7]. После сушки рекомендуется облучение лакируемой кожи солнечными лучами или кварцевой лампой (ПРК-2).

Облучение ультрафиолетовыми лучами лаковых кож издавна практикуется кожевниками и весьма благоприятно сказывается на качестве пленки, но теоретически этот вопрос почти не освещен.

В. Е. Атовмян и В. И. Елисеева [24] указывают, что свет активизирует процесс высыхания масла, но слишком длительное пребывание пленки на прямом солнечном свете может вызвать ее размягчение (отлип).

Уменьшение толщины лаковой пленки резко улучшает ее физико-механические свойства (рис. 105). Оптимальной толщиной является 0,06—0,07 мм [25]. Такая пленка обладает прекрасным блеском, эластична, не закрывает мерей кожи, гораздо быстрее высыхает и позволяет значительно экономить льняное масло и скипидар (до 50 %).

Исследования показали, что при получении пленки такой толщины расход лака составляет 130 г на 1 м² кожи. Предел прочно-

сти при растяжении пленки равен 80—90 г/мм², удлинение 47—50 % [25].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, изд. Академии наук СССР, М.-Л., 1950.
2. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949.
3. П. В. Козлов, Физико-химия эфирцеллюлозных пленок, Госкиноиздат, 1948.
4. А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948.
5. В. С. Киселев, Олифы и лаки, Госхимиздат, 1940.
6. Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова, Адгезия, изд. Академии наук СССР, 1949.
7. С. А. Курайтис, Оптимальные условия сушки лаковой кожи, «Легкая промышленность», № 3, 1952, стр. 25.
8. А. Е. Шапиро, Нитроцеллюлозные и водные краски, Гизлегпром, 1948.
9. А. Н. Михайлов, Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
10. Обмен техническим опытом, «Кожевенная промышленность», Сборник № 2, Гизлегпром, 1949.
11. С. П. Зельдин, Казеиновые краски и их применение в кожевенной промышленности, Гизлегпром, 1940.
12. Р. Метлицкая и Б. Цукерман, О качестве казеина для отделки кожи, Сборник работ ЦНИКП, № 10, Гизлегпром, 1938.
13. В. Торсуев, Повышение водостойкости казеиновых красок при помощи хромовых солей, «Кожевенно-обувная промышленность», № 9—10, 1933.
14. Б. Н. Драницын, Водостойкие казеиновые покрытия, «Кожевенно-обувная промышленность», № 6, 1940.
15. П. А. Грагеров, Р. Л. Казимирова, Научно-исследовательские работы за 1949 г. Аннотации, Сборник № 5, Гизлегпром, 1951.
16. Ф. Т. Голдобин, Как повысить водостойкость кожевенных покрытий, «Кожевенно-обувная промышленность», № 7, 1936.
17. В. И. Елисеева, Акриловые смолы как пленкообразователи, Сборник работ ЦНИКП, № 18, Гизлегпром, 1950.
18. Е. П. Зипалов, Применение акриловых смол для покрытий на коже, Обмен техническим опытом, Сборник № 10, Гизлегпром, 1951.
19. В. И. Елисеева, Новое в области покрывного крашения кожи, Гизлегпром, 1952.
20. В. И. Елисеева, Нанесение искусственного лица на кожу и спилок. Научно-исследовательские труды ЦНИКП, Сборник № 19, Гизлегпром, 1951.
21. Обмен техническим опытом, «Кожевенная промышленность», Сборник № 8, Гизлегпром, 1951.
22. А. Н. Бах, Сборник трудов по химии и биохимии, изд. Академии наук СССР, 1950.
23. Обмен техническим опытом, «Кожевенная промышленность», Сборник № 11, Гизлегпром, 1951.
24. В. Е. Атовмян и В. И. Елисеева, Производство лаковых кож, Гизлегпром, 1938.
25. С. А. Курайтис, Контроль лакового покрытия, «Легкая промышленность», № 5, 1951.

Глава XVI

ОТДЕЛОЧНЫЕ ОПЕРАЦИИ

1. ЗНАЧЕНИЕ ОТДЕЛОЧНЫХ ОПЕРАЦИЙ

Эта глава охватывает разнообразные операции, в основе кото-
рых лежат процессы как механического, так и физико-химического
характера.

При описании их мы старались, по мере возможности, придержи-
ваться той последовательности, в какой они обычно проводятся
на практике, однако это очень трудно сделать, так как в зависимо-
сти от вида кожи число операций и их порядок изменяются, не-
которые операции повторяются. Механические операции, несмотря
на их огромную роль при выделке всех видов кожи, в настоящее
время изучены еще недостаточно полно.

Следует отметить, что отделочным операциям принадлежит
очень большая роль в смысле влияния на качество кожи, требо-
вания к которому со стороны населения непрерывно возрастают.
Хотя качество кожи и обуславливается в значительной степени
состоянием сырья, но во многом оно зависит от искусства технолога-
кожевника; правильный подбор режима отделочных операций с уче-
том особенностей полуфабриката позволяет резко повысить каче-
ство кожи.

В настоящее время разрешена проблема конвейеризации отде-
лочных цехов кожевенных заводов, на очереди конвейеризация
остальных цехов. По примеру одного из передовых заводов СССР—
кожевенного завода имени Тельмана, вводятся конвейерные потоки
и на других заводах [1], что в свою очередь также способствует
повышению качества кожи. От режима и правильного выполнения
отделочных операций зависит выход кожи по площади. Хорошо
известно, что метод сушки сильно влияет на выход площади; в за-
висимости от приемов тяжки изменение в площади кожи дости-
гает 3% [2], еще сильнее сказывается метод разводки. Непрерыв-
ность отделочных операций при конвейеризации, помимо всех дру-
гих преимуществ, способствует увеличению выхода площади кожи при
[3]. Максимальное повышение выхода площади кожи при
высоком качестве ее позволит экономнее использовать сырье и
значительно снизить себестоимость готовой продукции.

Перейдем к описанию отдельных операций.

2. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

Полуфабрикат из шкур, содержащих большое количество природного жира (овчины, свиного сырья, кожного покрова кита), обязательно подвергается обезжириванию. Природный жир содержится в виде жировых включений, неравномерно распределенных по толщине и площади полуфабриката, наличие его мешает правильному крашению, окраска получается пятнистой. Обезжиривание удаляет избыток жира, повышает адгезионные свойства лицевой поверхности кожи и улучшает внешний вид ее. Особое значение эта операция имеет при переработке шкур кита, содержащих до 70% жира [4]. Естественно, что сырье с таким высоким содержанием жира не поддается обработке в водных растворах и его необходимо обезжиривать. Удалить жир можно или путем растворения растворителями жира (бензин, скипидар, керосин и др.) или путем его омыления щелочными растворами. Очень хороший эффект дает добавление моющих веществ (например ОП-10). Обезжиривание может производиться по нескольким вариантам.

Обезжиривание в голье при производстве хромовых свиных кож ведется совместно с пикелеванием. Расход скипидара (или керосина) — 5—7% от веса голья. Обезжиривание заканчивается одновременно с окончанием пикелевания. Жир собирается в верхнем слое и отделяется. Для полного удаления остатков жира из голья рекомендуется отжим [5].

При производстве упрочненного шеврета обезжиривание ведется параллельно с обезвоживающей ванной. Расход растворителя такой же, как указано выше. Голье не слишком жирной овчины можно обезжиривать раствором кальцинированной соды (1% от веса голья) и кожевенной эмульсией (0,3%) [6].

Обезжиривание уже выдубленной кожи после строжки производится или в барабанах, или в специальных установках для обезжиривания, состоящих из экстрактора, перегонного аппарата, конденсатора-холодильника, водоотделителя, сборников для растворителя, для жира и др. В этом случае расход растворителя равен 40—50% от строганого веса. Обезжиривающая установка позволяет непосредственно регенерировать растворитель и утилизировать жир. После обезжиривания в барабане смесь растворителя и жира направляется в специальный сборник для последующей регенерации. Например, керосин от жира можно отделить путем обработки смеси содовым раствором при 35—40° и отстаивания [7].

Для китового сырья, кроме экстракции, применяется метод механического выпрессовывания жира на валковых прессах.

Более рациональным следует считать обезжиривание в голье; если дубление предшествует обезжириванию, то возможно образование хромовых мыл, что мешает полному удалению жира.

Для обезжиривания голья овчины лучше всего применять

«эмульсионный метод», т. е. комбинацию растворителя (например керосина) с моющим веществом ОП-10.

При работе с растворителями необходимо соблюдать соответствующие правила техники безопасности и противопожарной техники.

3. РАЗВОДКА

С точки зрения получения наибольшего выхода кожи по площади и влияния на механические свойства ее, операции разводки принадлежит значительная роль. Разводке подвергаются все виды кожи; кожи для низа обуви разводятся на барабанных разводных машинах, юфть и хромовые кожи для верха обуви — на валичных различных марок. В последнее время валичные разводные машины с успехом применяются и для разводки чепраков (рис. 106). Имеющиеся на некоторых кожевенных заводах столовые разводные машины устарели и не дают нужного эффекта разводки.

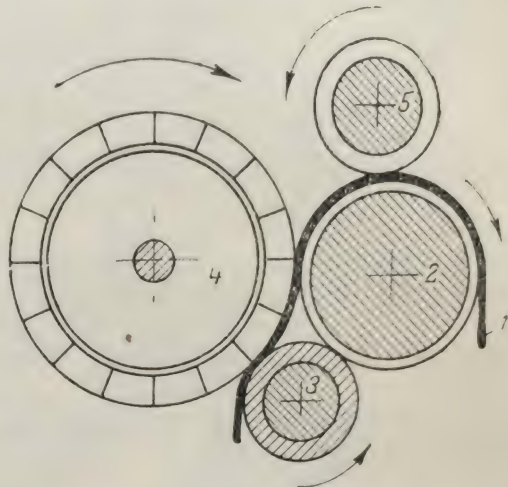


Рис. 106. Схема разводной машины для разводки чепраков:

1 — кожа; 2 — большой разводной вал; 3 — малый разводной вал; 4 — ножевой вал; 5 — прижимной вал

При обработке кожи на разводной машине происходит растягивание кожи, имеет место ориентация структурных элементов, вследствие чего меняются упруго-пластические свойства кожи и механическая прочность. Складки и морщины под действием ножевого вала разглаживаются — лицевая поверхность кожи становится гладкой, а кожа в целом — более ровной. Особое значение эта операция имеет при производстве ремневого чепрака, лицевая и бахтармянная стороны которого должны быть очень гладкими; в этом случае дополнительно применяется еще разводка во всех направлениях на машине с гладким вращающимся столом.

Способность кожи к растяжению зависит от ее топографического участка. Если на всю площадь кожи нанести сетку и разбить ее на квадраты, а затем проследить изменение контуров отдельных квадратов в результате разводки, то обнаруживается, что основное направление растяжки кожи, как это видно из схемы на рис. 107, идет по радиусам от центра к краям [8].

Ножевой вал машины сконструирован так, что винтовые линии, соответствующие направлению ножей, от середины вала идут в двух взаимно противоположных направлениях — вправо и влево. Правильная разводка и наибольшее увеличение площади происходят лишь при симметричном расположении кожи относительно

ножевого вала. Линия хребта должна быть перпендикулярна оси ножевого вала и совпадать с местом встречи спиральных ножей. В противном случае будет различная степень растяжки по площади кожи и не достигается максимум прироста ее. Упругие реакции, появляющиеся при обработке кожи на разводной машине, зависят

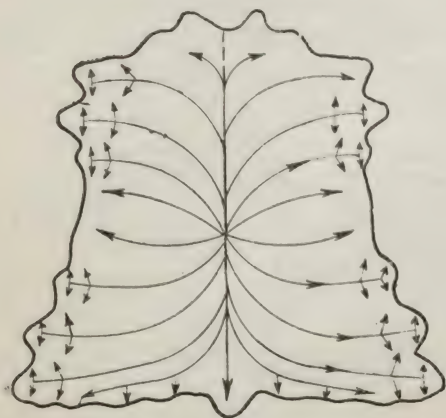


Рис. 107. Схема растяжки кожи

от плотности и толщины ее, которые не одинаковы по отдельным топографическим участкам. Для большей равномерности разводки лучше пропускать кожу сначала в продольном направлении, при этом разница в толщине ее несколько выравнивается, а затем уже в поперечном [9].

Способность кожи деформироваться под действием ножевого вала машины зависит от влажности и температуры кожи. Влажность подованных кож перед разводкой рекомендуется в пределах 40—45 %.

Для достижения лучшего эффекта разводки хромовых кож на вторую разводку (после крашения) полуфабрикат направляется теплым.

Изучение разводки хромовых кож перед сушкой, проведенное на кожевенном заводе имени Тельмана, показало, что на эффект разводки влияют многие факторы.

Влажность полуфабриката перед разводкой. Качество разводки улучшается по мере снижения влажности полуфабриката, но при слишком низкой влажности имеется опасность нарушения связи между сетчатым и сосочковым слоями. При влажности кожи выше 63 % эффект разводки не достигается. Влажность хромовой кожи перед разводкой должна быть не выше 58 %.

Чем больше усилие прижима ножевого вала к коже, тем выше эффект разводки, однако чрезмерные усилия могут привести к сдвигу лицевого слоя и появлению отдушистости. Оптимальное расстояние между ножевым и резиновым валом зависит от жесткости последнего и находится в пределах 50 % от толщины полуфабриката, подвергаемого разводке.

Кроме того, имеет значение угол наклона ножей и скорость воздействия ножевого вала.

Направление разводки очень сильно влияет на изменение площади. Линейные размеры увеличиваются преимущественно в направлении разводки, при поперечной разводке увеличение площади происходит в большей степени, чем при продольной.

Лапы кож необходимо разводить в диагональном направлении, при этом значительно уменьшается различие между удлинениями в продольном и поперечном направлении.

Фиксир
вызывает качес
результат раз
живаются вс
сти и моло
не ниже 80°
Эффект разв
валкой и су

Цель о
се до такого



нормам Г
поверхно
обходима
гой — для
избежать
толщине
Кро
ми кра
которых
ния. По
заменит
отход.

Фиксирование эффекта разводки. Очень резко повышается качество разводки обогрев валов. Горячий вал закрепляет результат разводки. Чем выше температура вала, тем сильнее сглаживаются все неровности на поверхности кожи, борушистые участки и молочные линии. Температура гладкого вала должна быть не ниже 80° . Выход площади готовой кожи повышается \sim на 2%. Эффект разводки частично обратим, поэтому пролежка между разводкой и сушкой не рекомендуется.

4. СТРОГАНИЕ

Цель операции — выровнять толщину полуфабриката и довести ее до такого предела, чтобы толщина готовой кожи соответствовала

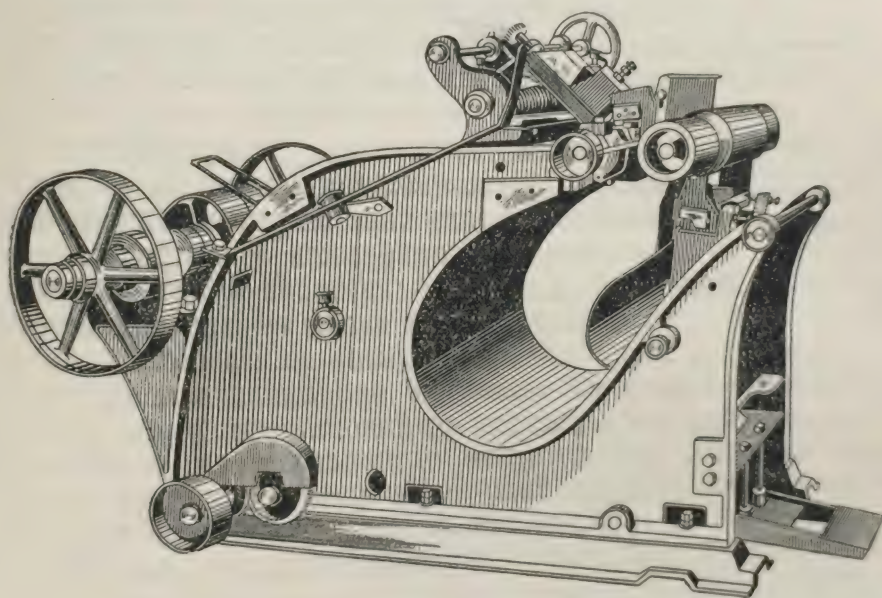


Рис. 108. Строгальная машина СТ-3

нормам ГОСТ, а также придать бахтарме кожи чистую и гладкую поверхность. Равномерность толщины кожи, с одной стороны, необходима при ее использовании в обувном производстве, с другой — для равномерного окрашивания и жирования, а также чтобы избежать пятен и полос при лощении, образующихся при неровной толщине кожи.

Кроме того, удаление избытка толщины кожи ведет к экономии красителей, нейтрализующих и жирующих веществ, дозировка которых ведется в процентах от веса полуфабриката после строгания. Получаемая стружка с успехом используется в производстве заменителей кожи и при расчете себестоимости учитывается как отход.

Строгание кож производится на строгальных машинах (большой или малой — в зависимости от площади полуфабриката) (рис. 108). Полуфабрикат забрасывается на подающий вал машины бахтармой вверх. При нажатии педали кожа приходит в соприкосновение с быстро вращающимся ножевым валом, ножи которого снимают избыточную толщину кожи. Конечная толщина кожи регулируется величиной зазора между подающим и ножевым

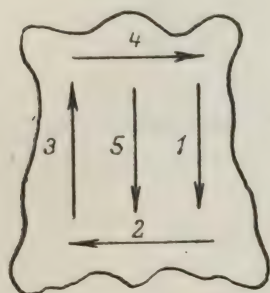


Рис. 109. Схема обработки кожи на машине СТ-3 стахановцем И. М. Мацневым

ножевого вала. При более высокой влажности будет удаляться более толстый слой дермы, «подсохшая» кожа трудно поддается строганию (пушится) и перегревается. Одним из приемов работы лучших стахановцев-строгальщиков является последовательная обработка полуфабриката при непрерывном соприкосновении его с рабочими органами машины, перемещение полуфабриката осуществляется обычно по часовой стрелке. Благодаря этому сокращаются затраты рабочего времени на поворачивание кожи и холостой ход машины, работа становится ритмичной, производительность рабочего повышается вдвое.

Лауреат Сталинской премии стахановец Московского хромового завода И. М. Мацнев начинает строгание кожи с полы, затем последовательно проходит огузок, вторую полу, вороток и середину кожи (рис. 109). При отличном качестве обработки, применяя этот метод, он выполняет норму на 200—230% [10].

После строгания толщина полуфабриката обычно имеет такие средние значения (в мм):

Опоек хромовый	1,1—1,5
Выросток хромовый	1,2—1,6
Юфть яловочная	2,1—2,3
Шевро	1,1—1,4
Шеврет	1,1—1,3

Излишняя толщина кожи является нежелательной, но перестройка просто опасна, так как уже небольшая перестройка

валами. При строжке возможно разогревание кожи вследствие трения между ножами и кожей в процессе срезания стружки. Чрезмерный перегрев может вызвать частичное сваривание кожи.

При удалении стружки кожа претерпевает и некоторое растяжение. Правильное и экономичное проведение операции строгания зависит от хорошей наладки машины, правильной подготовки полуфабриката и приемов работы.

Перед строганием полуфабрикат отжигается до содержания влаги 60—65%. От содержания влаги зависят упругие свойства полуфабриката и поведение его при воздействии

резко снижает
шины при стро
ого слоя на 24
Перестройка
недостаточно т
той регулировк
Другим су
тении, являютс
ельных узких
того может б
вала, износ по
стями подающ
Ножевой и
в противном с
луки, обычно
Меропр
строгании.
крывать откид
стружки на не
шающиеся час
началом работ
вого механизм
кожи ножевым
остановить ма
остановке ма
При прим
занимает 32
за смену [10].

Для прид
ствующие в н
кож для верх
1) бараб
лей, причем
2) покры
кожи красяш
ленка — см.
Необход
ния. Получе
крашении зн
в обеспечива
барабане
толстой плен
Результат
сителей. Кра

резко снижает прочность кожи. Так, удаление лишних 0,15 мм толщины при строжке хромовой козлины уменьшает прочность лицевого слоя на 24 %, а всей кожи — на 36 % [2].

Перестрожка может получиться от невнимательности рабочего, недостаточно тщательного подбора производственной партии, плохой регулировки машины.

Другим существенным пороком, который может быть при строгании, являются «лестницы», представляющие собой ряд параллельных узких выхватов, полученных от ножей машины. Причиной этого может быть вибрирование ножевого вала машины, перекос вала, износ подшипников, неправильное соотношение между скоростями подающего и ножевого вала, неисправность ножей и т. п.

Ножевой и подающий валы должны быть строго параллельны, в противном случае получается неравномерность строгания. Пропуски, обычно на лапах, также являются пороком.

Мероприятия по технике безопасности при строгании. Переднюю часть точильного аппарата нужно закрывать откидным железным кожухом и не допускать попадания стружки на него. Приводной механизм и все выступающие вращающиеся части также должны иметь прочные ограждения. Перед началом работы рабочий обязан проверить действие педали и пускового механизма, а также чеканку ножей на валу. В случае захвата кожи ножевым валом нужно немедленно выпустить кожу из рук и остановить машину. Вынимать кожу можно только при полной остановке машины.

При применении лучших приемов строгание хромовой опойки занимает 32 сек., что соответствует обработке примерно 900 штук за смену [10].

5. КРАШЕНИЕ

Для придания коже определенного цвета ее окрашивают. Действующие в настоящее время методики предусматривают крашение кож для верха обуви в две стадии:

- 1) барабанное крашение раствором соответствующих красителей, причем окрашивается как лицевая сторона, так и бахтарма;
- 2) покрывное крашение — нанесение на лицевую поверхность кожи красящих веществ посредством пленкообразования (цветная пленка — см. главу XV).

Необходимо иметь в виду, что решающей является первая стадия. Получение глубокой и равномерной окраски при барабанном крашении значительно облегчает проведение покрывного крашения и обеспечивает высокое качество кожи. Неудачная окраска кожи в барабане трудно исправима, вызывает необходимость нанесения толстой пленки, что сильно снижает качество кожи.

Результат крашения во многом зависит от применяемых красителей. Красители, применяемые для крашения кожи, должны

удовлетворять следующим требованиям: 1) иметь хорошую растворимость; 2) давать интенсивную, равномерную и прочную окраску и достаточно глубокий, но не сквозной прокрас; 3) быть безвредными и безопасными в работе; 4) не изменять цвета при изменении pH и под действием жировых эмульсий.

В кожевенном производстве применяются кислотные, прямые и основные красители (см. гл. XIV); каждый из них имеет свои специфические особенности.

Кислотные красители по сравнению с прямыми проникают в кожу глубже, окрашивают равномернее, но менее интенсивно. Ими можно непосредственно окрашивать кожи как хромового, так и растительного дубления.

Прямые красители фиксируются во внешних слоях, не проникая в кожу так глубоко, как кислотные; по сравнению с последними они дают менее равномерную окраску; окрашивают кожу и хромового и растительного дубления.

В кожевенной технологии кислотные и прямые красители резко не разграничивают; те и другие представляют собой соли сульфокислот, красящим началом в них является анион. Очень часто они применяются в смеси друг с другом, что позволяет использовать положительные свойства тех и других.

Прямые красители отличаются от кислотных тем, что они имеют больший молекулярный вес и, следовательно, меньшую степень дисперсности; их растворы более коллоидного характера. Чем ярче выражен коллоидный характер красителя, тем прочнее его соединение с кожей [11].

Кислотные красители применяются при крашении шевро, шеврета и велюра, для хромового выростка и хромового опойка лучшие результаты дают прямые красители.

Основные красители не дают равномерной окраски и резко подчеркивают лицевые пороки кожи; непосредственно могут окрашивать кожу растительного дубления. Кожу хромового дубления окрашивают лишь после «протравы». Красящим началом в них является катион. Основные красители нельзя применять в смеси с кислотными или прямыми, так как они взаимно осаждаются.

Вопрос взаимодействия красителей с кожей освещен в гл. XIV.

Факторы, влияющие на крашение. pH. Течение процесса крашения тесно связано с предыдущей операцией — нейтрализацией. Кислотность ванны и самой кожи имеет решающее влияние на результат крашения. От этого зависит поглощение и связывание красителя, равномерность и глубина окраски. Пролежка хромовых кож при комплектовке партий для крашения приводит к понижению pH кожи и изменению характера хромового комплекса. В результате этого кожи с различной длительностью пролежки окрашиваются не одинаково. В целях повышения равномер-

ности окрашивания кож, пролежку их перед крашением необходимо по возможности сокращать.

Работами ЦНИКП [12] установлено, что кислотные красители наиболее полно поглощаются и интенсивно окрашивают кожу при pH ее не выше 4; выше этого значения меняется оттенок и интенсивность окраски резко падает. Прямые красители дают лучшие результаты при pH раствора 6—7 и pH кожи 5—6.

Обычно хромовую кожу нейтрализуют до pH 5÷5,5.

Температура влияет на скорость крашения: при повышении температуры скорость крашения резко повышается, но слишком высокая температура может привести к загрубению и жесткости кожи. Практически крашение ведут при 65—70°.

Для получения равномерной окраски нужно, чтобы в первой стадии процесса шла только диффузия красителя, но не происходило резкого связывания его, — закрепление красителя должно проходить лишь после равномерного распределения. Это достигается правильным подбором красителей и регулированием кислотности кожи.

Для этой же цели, особенно при крашении в светлые тона, применяются специальные вещества — выравниватели (эгаллизаторы), например: диспергатор НФ (продукт конденсации сульфокислоты нафталина с формальдегидом) или смачивающее вещество ОП-10 (продукт конденсации алкилфенола с окисью этилена). Эти вещества способствуют быстрому и равномерному проникновению красителя и, блокируя активные центры, за счет которых идет химическое связывание красителей с кожей, регулируют скорость их фиксации.

Проведение процесса крашения в зависимости от вида кожи несколько видоизменяется.

Хромовые кожи окрашиваются в барабане при жидкостном коэффициенте 2,5 (для черных) и 3 (для цветных); продолжительность — 45 мин.; температура указана выше [13]. Красители предварительно растворяются в горячей воде и тщательно фильтруются.

Общий расход красителей для хромовых кож составляет 1,25—1,50% от строганого веса. Дозировку красителей от строганого веса кож нельзя считать целесообразной, так как крашение кожи происходит с поверхности. Гораздо правильнее расход красителей рассчитывать с учетом числа штук в партии и среднего веса одной кожи (предложение П. М. Хохлова). Чем меньше средний вес одной кожи, тем больше число их в партии и тем больше суммарная площадь их.

ЦНИКП также рекомендует вести дозировку красителей по площади полуфабриката. Для этого необходимо определить среднюю толщину кожи в партии (достаточная точность получается при измерении толщины в стандартной точке у 10% кож). Приняв постоянным удельный вес (1,02—1,06), можно определить объем

100 кг полуфабриката, а зная объем и среднюю толщину, легко подсчитать площадь и давать на единицу площади определенное количество красителей. При таком методе экономятся красители и эффект крашения будет всегда постоянным.

Крашение юфти в настоящее время совмещается с операцией жирования; красители даются вместе с жирами.

Кожи подошвенной группы крашению не подвергаются и выпускаются в натуральном виде.

Для некоторых видов шорно-седельных кож применяется лишь покрывное крашение. Специфичным является крашение замши, — она окрашивается сернистыми красителями [14].

Операция крашения имеет существенное влияние на внешний вид кожи, поэтому необходимо, чтобы кожа была равномерно окрашена по всей площади, без пятен, в глубокий черный или другой цвет без каких-либо оттенков.

Достигается это лишь при строгом соблюдении методики; параметры крашения тщательно контролируются.

Для крашения необходимо применять мягкую воду или конденсат, — жесткая вода приводит к непроизводительному расходу красителей (образуются нерастворимые кальциевые соли) и ухудшает окрашиваемость.

6. ЖИРОВАНИЕ

Цель жирования — придать коже определенную степень мягкости путем введения в нее жирующих веществ. Жир производит разделение структуры кожи на более мелкие элементы [15].

Молекулы жира ориентируются у полярных групп боковых цепей. Однако они могут проникать лишь до цепей коллагена, находящихся на поверхности тех структурных элементов дермы, расстояние между которыми доступно для «прохождения» молекул жира. Длина молекулы триглицерида равна $\sim 25 \text{ \AA}$ [16]. Распределение жира на поверхности структурных элементов дермы способствует перемещению их относительно друг друга и ориентации, благодаря чему кожа приобретает мягкость, повышается ее прочность и эксплуатационные свойства. Значительные количества жира, введенные в кожу (например, юфть), придают ей пластичность и делают почти непроницаемой для воды.

Последнее проф. Ю. Л. Кавказов объясняет тем, что в пространстве между структурными элементами образуются «кольца» из жира. Эти «кольца» не мешают прохождению воздуха и паров воды, но проникновению жидкой воды препятствуют [16].

Большое значение имеет способность жира удерживаться в коже, так как в процессе эксплуатации кожи (в особенности юфти) жирующие материалы извлекаются из нее почвенной пылью. Работами ЦНИКП показано, что прочность удержания жирующих веществ в коже зависит, с одной стороны, от их химической при-

ды; например, очевидно, чем ворв...
причины она...
применении...
в кожу з...
природ...
из кож...
загущени...
потери [17].

Для целей...
низкое иод...
химич...
«замшевание»,
применяемых д...

Обычно ж...
ную кожу; иск...
щееся при г...
ЦНИКП и явл...
нее» жирован...
в пропитывани...
высушенных ч...

В этом с...
честве и игра...
температуре...
ботки чепрак...

Жир вво...
в виде эмуль...

Первый...
юфти и подо...

Эмульси...
кож, готов...
ния жирую...
ния устойчи...
воды, а зат...

По сов...
эмульсии м...
фазы. Все...

1. Ра...
тически ус...

2. Ко...
быть устой...
капелек ж...
из эмульг...
(слипани...

Устой...
зрения. ...

рады: например, сульфированная ворвань удерживается более прочно, чем ворвань, благодаря наличию сульфогруппы (но по этой же причине она повышает намокаемость кожи). С другой стороны, при применении твердых и вязких жирующих веществ и при введении в кожу значительных количеств их играет роль уже не химическая природа, а вязкость. Минеральное масло очень легко теряется из кожи под действием пыли, повышение его вязкости путем загущения синтетическим каучуком значительно снижает потери [17].

Для целей жирования применяются насыщенные жиры, имеющие низкое иодное число, так как в противном случае будет происходить химическое взаимодействие жира с белком кожи, т. е. «замшевание», а не жирование. Характеристики различных жиров, применяемых для жирования кожи, приведены в главе X.

Обычно жиры вводятся уже в выдубленную, но не высушенную кожу; исключение представляет жирование в голье, применяющееся при производстве упрочненного шеврета по методике ЦНИКП и являющееся одним из факторов упрочнения, и «горячее» жирование (или калка) ремневого чепрака, заключающееся в пропитывании горячей смесью говяжьего сала и парафина сильно высушенных чепраков (до влажности ~ 6%).

В этом случае жирующие вещества вводятся в большом количестве и играют роль наполнителя благодаря относительно высокой температуре плавления сала и парафина; в результате такой обработки чепраки приобретают стойкость.

Жир вводится в кожу двумя способами: а) в мокрую кожу в виде эмульсии, б) в отжатую кожу в виде жировой смеси.

Первый способ применяется для хромовых кож, второй — для юфти и подошвенных кож.

Эмульсии, применяемые для жирования хромовых кож, готовятся предварительно путем тщательного перемешивания жирующих материалов и воды с эмульгатором. Для получения устойчивой эмульсии ее нужно составлять в небольшом объеме воды, а затем уже разбавлять.

По современным представлениям (П. А. Ребиндер и др.) [18], эмульсии могут получаться при любых концентрациях дисперсной фазы. Все они разделяются на две большие группы:

1. Разбавленные эмульсии, которые могут быть практически устойчивы при слабых стабилизаторах или даже без них.

2. Концентрированные эмульсии, которые могут быть устойчивыми лишь при наличии на внешней поверхности капелек жира стабилизирующей коллоидно-адсорбционной оболочки из эмульгатора, препятствующего агрегированию и коалесценции (слипанию) капелек жира.

Устойчивость эмульсий трактуется с кинетической точки зрения. Способность к коалесценции возрастает с увеличением

вероятности столкновения капелек друг с другом. Причиной расслоения эмульсий является наличие свободной энергии в поверхностных межфазных слоях — система стремится к уменьшению поверхности раздела.

Стабилизация жировых эмульсий достигается благодаря лиофилизации поверхности частиц дисперсной фазы путем создания адсорбционного слоя ориентированных молекул поверхностноактивного вещества; этот слой имеет гелеобразное строение.

В основе стабилизирующего действия поверхностных адсорбционных слоев лежат структурно-механические свойства их. В адсорбционных слоях концентрация поверхностноактивных веществ достаточно высока, и они обладают повышенной структурной вязкостью; защитная пленка получается достаточно прочной, в то же время она должна обладать определенной подвижностью, чтобы случайный разрыв адсорбционного слоя мог быстро ликвидироваться [18].

Поверхностноактивное вещество содержит, с одной стороны, группы, имеющие сродство к жирующим веществам (олеофильные), а с другой стороны, группы, имеющие сродство к воде (гидрофильные). Например, соли высших жирных кислот — мыла — являются хорошими эмульгаторами, сульфированные жиры также находят широкое применение при составлении эмульсий. Хорошим эмульгатором является яичный желток. В последнее время в кожевенной промышленности стала применяться «паста кожевенная эмульгирующая» (ГОСТ 5344—50), содержащая омыленные синтетические жирные кислоты.

Мерой агрегативной устойчивости эмульсий П. А. Ребиндер [18] считает время существования единицы ее объема:

$$\tau = \frac{H}{v},$$

где H — высота столба эмульсии в см;

v — средняя линейная скорость расслоения в см/сек.

При предварительной проверке эмульсия не должна расслаиваться в течение 20—30 мин. На устойчивость эмульсий очень сильное влияние оказывает рН, а также природа эмульгатора и его количество, количественные соотношения между средой и диспергируемым веществом и способ приготовления. В кислой среде эмульсии легко расслаиваются; оптимальным является рН 7÷8.

Разложение эмульсий внутри дермы связано со взаимодействием эмульгатора с составными частями кожи, например, разложение мыла за счет свободной кислоты, имеющейся в хромовой

коже, или за счет взаимодействия со свободными карбоксильными и аминогруппами коллагена, а также взаимодействия с растительными и минеральными дубящими веществами, содержащимися в коже. В каждом конкретном случае необходимо учитывать характер и эмульсии и полуфабриката.

Приготавливаются эмульсии в специальных эмульсаторах, представляющих собой обогреваемый снаружи бачок с мешалкой внутри, приводящейся во вращение от мотора. Предварительно разбавленная эмульсия заливается в барабан на отработанную красильную ванну (часть которой сливается). По окончании жирующая поверхность кожи не должна быть жирной, и все жирные вещества должны быть полностью поглощены кожей. Если кожа плохо протравлена или эмульсия недостаточно устойчива, то это может привести к быстрому разложению эмульсии и «осаливанию» лицевой поверхности кожи, при этом кожа будет плохо удерживать пленку покрывной краски. Неправильное проведение процесса жирования может дать жесткую кожу.

Состав эмульсий разнообразен и приводится в единых методиках. Дозировка жира ведется из расчета нормы содержания его в готовой коже, предусмотренной ГОСТ (с учетом потерь). Расход жиров (считая на чистый жир) для хромовых кож составляет 2,25—3,5 % от строганого веса кож.

Кожу подошвенной группы и юфть жируются после отжима на прессе (влажность ~ 50 %). Расплавленная смесь жиров вводится в специальный жировальный барабан, куда предварительно загружается полуфабрикат. Барабан снабжен воздухопроводом, через который нагнетается подогретый воздух. Температура воздуха 55—60°.

Жир очень легко впитывается влажной кожей и равномерно распределяется в ней. В подошвенные кожи вводится жира немного: в жесткие кожи для винтового крепления 2—3 %, рантового — 3,5—4,5 %. Для юфти расход жира составляет 20—22 % (от веса готовой кожи) [13].

Исследования ЦНИКП показали, что обычно применяемые для юфти жирующие смеси не обеспечивают достаточной непромокаемости ее. Введение в жирующие смеси церезина или озокерита, а также сплава последнего с парафином повышает водостойкость юфти; наилучшие результаты дают смеси, содержащие каучук и озокерит. Каучук мало влияет на водостойкость, но очень сильно способствует удержанию жиров в коже [17].

Для автоматического регулирования продолжительности операции жирования предложен (А. В. Мансветовым) регулятор М-1, автоматически фиксирующий время, прошедшее с начала процесса, и обеспечивающий включение (или выключение) через заданный промежуток времени электрических цепей, питающих двигатели, электронагревательные приборы и т. п. [19].

7. НАПОЛНЕНИЕ

Операции наполнения подвергаются подошвенные кожи для шниточного и клеевого методов крепления, термоустойчивые стелечные кожи и некоторые виды технических кож. В качестве наполнителей применяются: глюкоза, сульфат магния или натрия, сульфитцеллюлозный экстракт. Введение в кожу наполнителей изменяет упруго-пластические свойства кожи и препятствует усадке (короблению); кроме того, улучшается внешний вид кожи, облегчается отделка среза. При введении наполнителей несколько повышается весовой выход кожи, ее толщина и площадь.

Наполнение производится перед жированием или параллельно с ним. Особое значение эта операция приобрела в связи с требованием высокой термоустойчивости от стелечных кож, применяемых при изготовлении обуви методом горячей вулканизации.

Термостойкая стелька не должна терять своей формы и размеров при условиях вулканизации (температура матрицы прессы $\sim 200^\circ$, продолжительность — 5—7 сек.) [20].

Критерием термостойкости кожи является величина ее усадки, т. е. уменьшения размеров при нагреве.

Согласно ВТУ, линейная усадка термоустойчивых кож при нагревании в течение 10 мин. при 125° не должна превышать 0,8%. Введение в кожу обезвоживающих солей (главным образом сульфатов) препятствует ее усадке при повышенной температуре; даже голье, пропитанное насыщенным раствором сернистого магния и высушенное до влажности 17%, не сваривается при нагревании и дает незначительную усадку [21].

Работы, проведенные на комбинате «Скороход» [21], показали, что наполнение сернистым магнием и патокой повышает термостойкость кожи.

Если до наполнения кожа давала усадку 2,9%, то после наполнения — всего лишь 0,7%. Путем наполнения усадку кожи можно довести до минимума. Этот принцип и используют кожевенные заводы [21].

Механизм взаимодействия наполнителей с кожей в настоящее время еще окончательно не выяснен. Предполагается, с одной стороны, что снижение усадки может происходить за счет отнятия от кожи влаги наполнителем. Действительно, проф. Н. И. Егоркиным установлено, что с уменьшением влажности кожи термостойкость ее сильно повышается.

С другой стороны, считают, что наполнители, заполняя пространство между волокнами, препятствуют усадке кожи [21].

Повидимому, это явление гораздо сложнее. Проф. А. Н. Михайлов указывает, что степень устойчивости кожи к действию высокой температуры обуславливается характером связей между ее молекулярными цепями. При нарушении этих связей под дей-

ствием темпе
же вероятну
структуры (п
В конеч
связей
нию (обезв
кожи (действи
дова (ЦНИИ
кожи достиг
взаимодействи
Соли ал
они очень и
в результате
«мостики» м
хайлов), тем
шается.

Обработ
дни, когда
тия полуфа
в том же ба
Расход
жительность
нии квасцов
Кроме
веса готовой

Кожеве
методика и
в качестве
кожи):

Кожа
целлюлозн
Расход
клеявого м
веса кожи

Опера
рабанах, с

ствием температуры молекулярные цепи стремятся принять наиболее вероятную конфигурацию, в результате чего элементы микро-структуры (пучки, волокна) укорачиваются [22].

В конечном счете, наполнитель должен способствовать усилению связей между молекулярными цепями белкового вещества кожи (обезвоживание благоприятствует этому).

Действительно, как показали исследования проф. А. Н. Михайлова (ЦНИКП), наиболее эффективное повышение термостойкости кожи достигается при введении таких веществ, которые химически взаимодействуют с нею, а именно, алюмокалиевых квасцов.

Соли алюминия не обладают большим сродством к голью, но они очень интенсивно взаимодействуют с дубящими (таннидами), в результате чего образуются дополнительные межструктурные «мостики» между фиксированными частицами таннидов (А. Н. Михайлов), температура сваривания резко повышается, усадка уменьшается.

Обработка алюминиевыми квасцами производится в той стадии, когда обычно следует операция наполнения, т. е. после отжата полуфабриката; затем происходит наполнение и жирование в том же барабане.

Расход квасцов — 1% от веса голья, считая на Al_2O_3 ; продолжительность обработки — 2 часа; температура 55° . При растворении квасцов добавляется кальцинированная сода.

Кроме того, в качестве наполнителей вводится (в процентах от веса готовой кожи):

Сульфитцеллюлозного экстракта (сухого)	5—8
Сернокислого магния	5
Патоки	7

Кожевенным заводом имени Л. М. Кагановича разработана методика изготовления термоустойчивой стелечной кожи из сходов; в качестве наполнителей вводится (в процентах от веса готовой кожи):

Сернокислого магния	10—12
Патоки	7,5—10
Сульфитцеллюлозного экстракта (сухого)	15

Кожа получается вполне удовлетворительной [20]. Сульфит целлюлозный экстракт придает коже требуемую жесткость.

Расход наполнителей для подошвенной кожи ниточного и клееного методов крепления значительно меньше (в процентах от веса кожи):

Сернокислого магния	1,5—2
Глюкозы	5,0

Операция наполнения проводится обычно в жировальных барабанах, снабженных планками для выгрузки полуфабриката и

подачей подогретого воздуха. Температура поддерживается на уровне 50—55°.

Сравнение существующих в настоящее время методов повышения термоустойчивости кожи показывает, что методика ЦНИКП имеет ряд преимуществ перед другими:

1. Кожа, выделанная по этой методике, имеет высокую термоустойчивость (усадка почти вдвое меньше нормы ВТУ), нужную степень жесткости и хорошо используется по площади при раскрое.
2. Обработка алюминиевыми квасцами, в отличие от введения обезвоживающих солей, дает необратимый эффект.
3. Усиленное наполнение, хотя и придает коже термоустойчивость, но приводит к тому, что в процессе носки обуви избыток наполнителей выделяется на поверхности стельки, что снижает гигиеничность обуви. Методика ЦНИКП предусматривает гораздо меньшее количество наполнителей.
4. Обработка алюминиевыми квасцами позволяет сократить расход хрома при дублении.

8. СУШКА

При выделке кожи значительная роль принадлежит процессам сушки. Разработка теории процессов сушки и рациональных режимов ее является заслугой наших советских ученых — лауреата Сталинской премии А. В. Лыкова, Ю. Л. Кавказова, М. П. Котова и др.

В кожевенном производстве применяется сушка подогретым воздухом; режим сушки характеризуется следующими параметрами: относительной влажностью воздуха (ϕ), скоростью его движения (v) и температурой (t). Скорость сушки зависит от величины этих параметров. Удаление влаги из кожи в различных стадиях сушки идет по-разному. В начальной стадии испарение идет с внешней поверхности; вследствие большой влажности подача влаги из внутренних слоев к поверхности происходит настолько быстро, что процесс испарения не замедляется; по мере сушки область испарения углубляется — испаряется капиллярная влага, и, наконец, оставшаяся гидратационная влага удаляется наиболее трудно, так как этот вид влаги связан с кожей довольно прочно (энергия связи порядка 6000 к/моль).

Подробного изложения закономерностей удаления влаги в настоящем учебнике не дается, этот вопрос освещен в соответствующих курсах [16, 23, 24].

Однако в процессе сушки происходит не просто удаление влаги. Сушка является завершающей стадией формирования кожи, начавшегося в процессе дубления; во время нее происходит взаимодействие активных групп между собой и с дубителями, а также дополнительная фиксация их: количество необратимо связанных

дубящих в результате сушки резко повышается, хромовая кожа гораздо труднее поддается раздубливанию после сушки. При сушке имеет место диффузия несвязанного дубителя к наружным слоям, кожи, происходит усадка кожи и сжатие ее капилляров. Усадка зависит от режима сушки и характера дубления; кожа растительного дубления усаживается очень мало, хромовые кожи — значительно больше.

Процесс сушки в сильной степени влияет на качество кожи и выход ее по площади.

Процессы десорбции и сорбции влаги не являются строго обратимыми, здесь имеет место гистерезис, впервые обнаруженный М. П. Котовым [25].

Равновесное влагосодержание кожи при данной относительной влажности окружающей атмосферы зависит от того, каким путем кожа к нему приводится: увлажнением или сушкой; совпадают только крайние значения (при $\phi = 0$ и $\phi = 100\%$), при всех остальных значениях имеет место разница в содержании влаги, а следовательно, и размерах кожи (рис. 110). Размеры кожи тесно коррелируют с ее влажностью и очень чувствительно реагируют на изменение последней.

При удалении влаги полярные группы освобождаются, сближаются и могут взаимодействовать между собой. Вновь возникшие связи имеют различную степень прочности, часть их настолько прочна, что не исчезает уже при последующем увлажнении; за счет этого количество присоединяемой влаги уменьшается, что и является причиной необратимости [16].

В практике первую (основную) сушку кожи всегда ведут «до конца», т. е. до содержания влаги 12—14%; эта величина ниже равновесного влагосодержания, к которому кожа приводится уже путем сорбции влаги. Так как кривая сорбции лежит ниже кривой десорбции, то в этом случае не будет впоследствии усадки кожи за счет гистерезиса. Недосушивание ведет к неустойчивости размеров. При влажности кожи ниже 12% ее размеры резко сокращаются, так как в этой области значительная доля принадлежит воде гидратации. Ниже этого предела высушивать кожу не рекомендуется.

Всякое изменение режима сушки, увеличивающее градиент влажности внутри материала (например, увеличение скорости дви-

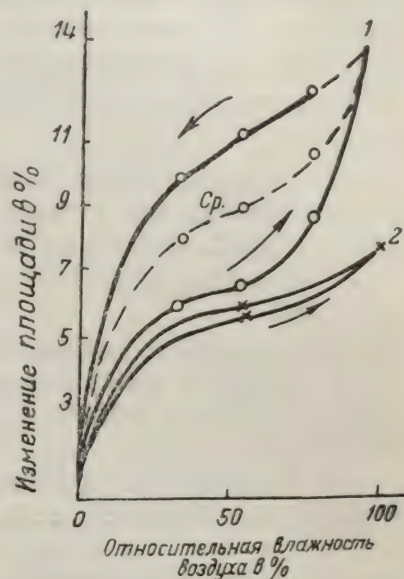


Рис. 110. Гистерезис усадки кожи: 1 — хромовой кожи; 2 — кожи растительного дубления

жения воздуха), вызывает увеличение коэффициента усадки. Коэффициенты усадки кожи по длине и ширине различны. Коэффициент усадки по толщине всегда больше, чем по длине [23]. Наполнение сокращает усадку кож. При сушке происходит коробление кожи; особенно сильное коробление наблюдается у тонких кож.

Лицевой слой высыхает сильнее и сильнее сокращается, поэтому коробление кожи происходит лицом внутрь. Устранить коробление можно, замедляя скорость испарения со стороны лицевой поверхности. С этой целью для некоторых видов кож применяется смазывание их минеральным маслом [14].

В кожевенном производстве сушка производится различными способами:

а) основная сушка кож в свободном состоянии (на шестах) или наклеенных на стекле, фанере или других пластинах, или, реже, — закрепленных на рамах;

б) подвялка (частичная сушка) в наклеенном или свободном состоянии;

в) досушка в свободном состоянии;

г) подсушка кож, закрепленных на рамах после тяжки;

д) подсушка после покрывного крашения в свободном состоянии.

На основании работ ЦНИКП наиболее рациональными являются следующие режимы сушки [26]:

Для подошвенных кож: $t = 35^\circ$, $\varphi = 50\%$, $v = 0,5$ м/сек. Продолжительность сушки — 18—20 час. В начальной стадии температура ниже, чем в конечной. Обязательным условием правильной работы сушил для подошвенной кожи является непрерывность действия (Ю. Л. Кавказов).

Для юфти в целях повышения выхода площади применяется, как правило, сначала подвялка в наклеенном состоянии в течение 12 час., при $t = 32^\circ$, $\varphi = 50\%$, $v = 0,5$ м/сек; затем досушка в свободном состоянии при таком режиме: $t = 40^\circ$, $\varphi = 40\%$, $v = 0,5$ м/сек. Продолжительность сушки — 24 часа [26].

Нельзя сказать, что такое сочетание достигает своей цели, так как есть указания в литературе (Ю. Л. Кавказов), что усадка площади наиболее интенсивно происходит не в начальных, а в конечных стадиях сушки, при удалении влаги, наиболее прочно связанной с кожей.

Для хромовых кож допускается одна из следующих комбинаций вышеназванных способов:

1) основная сушка до конца в свободном состоянии с последующей подсушкой после увлажнения и тяжки в закрепленном состоянии;

2) подвялка в наклеенном состоянии, досушка в свободном, вторичная сушка в закрепленном состоянии после увлажнения и тяжки;

3) сушка в
Режим осн
= 0,5 м/сек.
сушка — 6
= 58%, $v =$
ение скорости
тельность с
экономичности
кожи [26].

Наклейка
семи и сопр

Сушка в
сказывается н
бодном состоя
в растянутом
хромовых кож
обратимое). С
структурные
ни, отсюда
получается м
тяжки в разн
ности кожи.
тянутом сост
этого она лу
лени меняет
сушка в фр
ности и не
мость много
даст хорош
скается, хро
клеенном со
разделки к
состоянии.

При в
требований
сится к ос

Досу
влияние н
направлен
подсушки
помощи с
правильно
в продол
рации оп
нии. Влаж
площади

3) сушка в наклеенном состоянии до конца.

Режим основной сушки хромовых кож: $t = 55^\circ$, $\varphi = 45\%$, $v = 0,5$ м/сек. Длительность сушки хромового опойка — 4 часа, выростка — 6 час., полукожника — 8 час. Режим подвялки: $t = 60^\circ$, $\varphi = 58\%$, $v = 0,5$ м/сек. Продолжительность — 4—5 час. Доведение скорости движения воздуха до 2 м/сек позволяет сократить длительность сушки хромового выростка до 2 час. при высокой экономичности сушки и при сохранении высокого качества кожи [26].

Наклейка кож для сушки производится отваром льняного семени и сопровождается тщательной разводкой по всей площади.

Сушка в свободном состоянии и в наклеенном по-разному сказывается на свойствах кожи и ее размерах. Если сушка в свободном состоянии приводит к сокращению площади, то сушка в растянутом состоянии, наоборот, дает увеличение площади (для хромовых кож — устойчивое, для юфти — в значительной мере обратимое). Сушка кожи в наклеенном виде приводит к тому, что структурные элементы ее фиксируются в ориентированном состоянии, отсюда различие в физико-механических свойствах — кожа получается менее тягучая и более стойкая. Регулируя степень растяжки в разных направлениях, можно добиться равномерной тягучести кожи. Степень упругости хромовой кожи, высушенной в растянутом состоянии, в процессе эксплуатации выше, вследствие этого она лучше держит форму; кроме того, она в меньшей степени меняет свои размеры под действием влаги воздуха. Но сушка в фиксированном состоянии приводит к излишней жесткости и некоторой жестеобразности (что вызывает необходимость многократных тяжек). Поэтому она не для всех видов кож дает хорошие результаты. Для шевро, например, она не допускается, хромовый выросток также только подвяливается в наклеенном состоянии с целью повышения выхода площади и лучшей разделки краев и лап, а окончательно досушивается в свободном состоянии.

При выборе метода сушки нужно исходить из типа кожи и требований к ее физико-механическим свойствам. Сказанное относится к основной сушке.

Досушка после увлажнения оказывает непосредственное влияние на показатели удлинения в продольном и поперечном направлениях и на выход кожи по площади. Закрепление кож для подсушки производится на дырчатых пластинах (рамах) при помощи специальных зажимов, при этом кожа натягивается. От правильной растяжки зависит соотношение между удлинениями в продольном и поперечном направлениях. Для контроля этой операции определяют величину удлинений в том и другом направлении. Влажность кож (шевро) перед растяжкой 30—32%, прирост площади составляет 1,5—4,2% [27]. В последнее время предложены

конструкции раздвижных рам, позволяющих автоматически регулировать степень растяжки [28].

Наиболее удачной является четырехсекторная рама конструкции завода имени Коминтерна; применение ее дает равномерную растяжку и повышает выход кожи по площади.

При сушке контролируются температура и относительная влажность воздуха. Для поддержания заданной температуры применяется регулятор температуры прямого действия РПД [29].

При современном уровне развития техники становится возможным использование для целей сушки кож лучистой энергии. В этом направлении уже ведутся исследования ЦНИКП. Опыты кожевенного завода имени Радищева показали реальную возможность применения токов высокой частоты [30]. Кожевенный завод имени Коминтерна является пионером применения инфракрасных лучей для подсушки кож после покрывного крашения. Подсушка происходит равномерно и продолжается всего лишь несколько минут [31]. Эти методы безусловно перспективны и при освоении позволят резко сократить длительность производственного цикла.

9. УВЛАЖНЕНИЕ

Цель этой операции — увлажнить кожу после окончательного формирования ее в процессе сушки. От правильного проведения увлажнения зависит качество кожи и ее физико-механические показатели.

Молекулы воды, окружая полярные группы цепей коллагена, препятствуют взаимодействию их друг с другом, что обеспечивает более свободное перемещение цепей [16]; вода в коже играет роль своеобразного «пластификатора». Это и является причиной изменения упруго-пластических свойств кожи после увлажнения.

Практически увлажнение кож может быть осуществлено несколькими методами:

- 1) засыпкой их во влажные опилки с последующей пролежкой, что и применяется для хромовых кож на подавляющем большинстве кожевенных заводов;
- 2) путем погружения кож в чистую воду или обрызгивания из распылителя с последующей пролежкой для равномерного распределения влаги;
- 3) путем окунания в растворы поверхностноактивных веществ, также с последующей пролежкой;
- 4) увлажнение путем сорбции паров воды из воздуха.

Прежде чем сравнить эти методы, мы остановимся на характеристике взаимодействия кожи с влагой.

Проф. Ю. Л. Кавказов [16] указывает, что влага в коже может находиться в различных видах:

1. Гидратационная влага очень прочно связана с кожей за счет связей типа водородных. В этом случае молекулы воды ориентированы около полярных групп белка, внедряются между его цепями и уплотняются настолько, что теряют свойства жидкой фазы. Изменение размеров кожи связано прямо пропорционально с количеством гидратационной воды при обводнении. Она обуславливает свойства воздушносухой кожи.

2. Капиллярная влага тем сильнее связана с кожей, чем меньше размер капилляра. Расклинивающее действие ее вызывает значительные изменения размеров кожи. Этот вид влаги меняет физико-механические свойства кожи (упругие и пластические свойства, предел прочности на разрыв и др.). Количество ее в коже находится в равновесии с парообразной фазой воды. Резкое увеличение пластичности происходит при $\varphi = 97\%$, когда влагой начинают заполняться капилляры диаметром порядка 1600 \AA .

3. Влага намокания заполняет крупные поры кожи и присутствует лишь в равновесии с жидкой фазой. Эта влага не связана с кожей, не влияет на ее размеры и не оказывает заметного влияния на ее свойства.

Такое подразделение влаги, содержащейся в коже, имеет принципиальное значение для выбора режима увлажнения кожи.

При увлажнении водой (путем погружения в воду или пролежки в мокрых опилках) в первую очередь влага намокания заполняет самые крупные поры кожи, но она совершенно не нужна для изменения ее физико-механических свойств. Только при последующей пролежке часть влаги путем диффузии проникает внутрь мелких капилляров вплоть до молекулярных цепей белка, остальная же влага остается как балластная. Совершенно другое происходит, если увлажнение кожи вести путем сорбции влаги из воздуха (при соответствующей относительной влажности его). Кожа духа (при соответствующей относительной влажности его), необ- приобретает только гидратационную и капиллярную влагу, необходимую для изменения ее упруго-пластических свойств.

Таким образом, наиболее эффективным методом является увлажнение в атмосфере влажного воздуха. Глубокое теоретическое обоснование этого вопроса с экспериментальным подтверждением является заслугой проф. Ю. Л. Кавказова [16].

В его работах показано принципиальное различие между действием на кожу жидкой влаги (намокаемостью) и ее насыщенного пара («сорбционной емкостью»).

Путем сорбции влаги могут заполняться те капилляры кожи, которые имеют размеры порядка 10^{-5} см ; оптимальное значение относительной влажности воздуха для этого процесса равно $97-100\%$. Более крупные капилляры заполняются влагой лишь при непосредственном соприкосновении с жидкой фазой.

Необходимо отметить, что увлажнение значительно ускоряется при движении влажного воздуха [16].

Увлажнение хромовых кож посредством пролежки во влажных опилках имеет целый ряд недостатков:

- 1) отволаживание идет неравномерно по топографическим участкам;
- 2) невозможно механизировать эту операцию и включить в конвейер;
- 3) увлажнение продолжается значительное время и вследствие этого требует больших производственных площадей;
- 4) применение опилок снижает культуру производства.

Поэтому были сделаны попытки рационализировать эту операцию. Опыты, проведенные кожевенным заводом имени Тельмана (под руководством главного инженера этого завода канд. техн. наук Ю. Я. Моргулиса), показали, что отволожку хромовых свиных кож можно производить путем погружения в раствор аммиака (3 г/л) с последующей пролежкой в укрытых штабелях [2].

Этот способ основан на том, что после быстрого смачивания (путем погружения) поверхности кожи водой в присутствии ускорителя происходит сорбция влаги во времени по всей толще кожи и равномерное распределение ее при пролежке. Сорбция влаги приводит к повышению температуры кожи, что в свою очередь ускоряет диффузию влаги по капиллярам, поэтому пролежка кож должна происходить в условиях, исключающих охлаждение их. Скорость поглощения влаги сильно зависит от присутствия поверхностноактивных веществ (ускорителей смачивания), времени выдерживания в воде, температуры и продолжительности пролежки. Метод кожевенного завода имени Тельмана сокращает длительность технологического цикла, экономит производственную площадь, повышает культуру производства; качество кожи получается хорошее, физико-механические показатели соответствуют нормам ГОСТ.

Теоретически наиболее рациональным методом увлажнения следует считать увлажнение в атмосфере влажного воздуха.

Увлажнение кожи путем поглощения влаги из воздуха имеет ряд преимуществ перед другими методами:

- 1) отсутствует балластная влага, затрудняющая последующие процессы сушки;
- 2) сглаживается влияние топографии кожи, так как сорбция влаги из воздуха идет равномерно по всем участкам;
- 3) исключаются диффузионные процессы, приводящие к изменению окраски, подтекам и т. п.;
- 4) исключается влияние плохой смачиваемости поверхности кожи, что особенно важно для сильно жированных кож.

При подборе соответствующих параметров: скорости движения воздуха (0,5 м/сек.), относительной влажности его (не ниже 97%) и температуры (35—40°) увлажнение можно вести в специальных камерах. Продолжительность ограничивается несколькими часами (3—4 часа).

Дальнейшие испытания этого метода позволят ликвидировать некоторые его технические недостатки, и, по всей вероятности, в будущем он найдет широкое применение в кожаной промышленности.

Следует отметить, что впервые отволаживающая камера была предложена у нас в Советском Союзе В. Устюченковым в 1928 г. [32].

При увлажнении необходимо тщательно контролировать содержание влаги в коже, так как от этого зависит поведение кожи в последующих операциях. Оптимальные значения влажности приводятся при описании операций тяжки и прокатки.

В настоящее время для определения влажности кожи рекомендуется электрический влагомер конструкции А. И. Галина (рис. 111) [31], позволяющий мгновенно определить влажность кожи, не вырезая образца из нее.

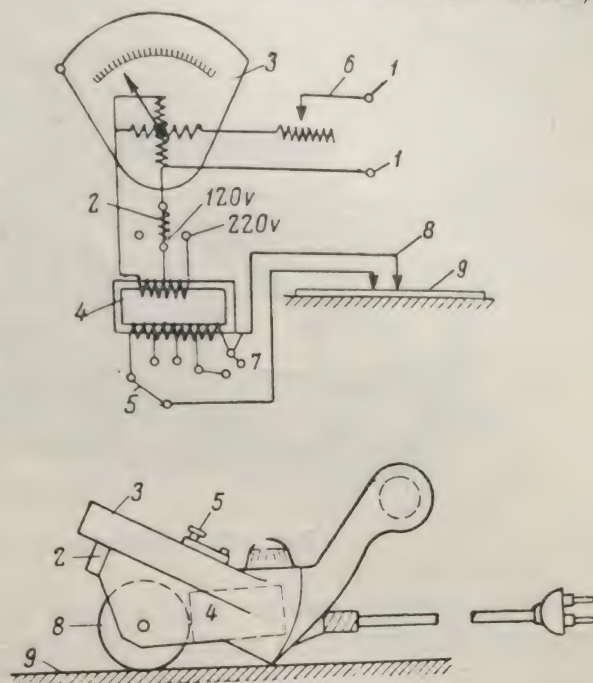


Рис. 111. Влагомер конструкции А. И. Галина:
1 — вилка для включения прибора; 2 — переключатель первичной цепи; 3 — милливольтметр переменного тока; 4 — трансформатор; 5 — переключатель вторичной цепи по диапазонам влажности; 6 — реостат первичной цепи; 7 — кнопки короткого замыкания; 8 — контакты, прикладываемые к поверхности кожи

10. ТЯЖКА

Эта операция проводится двояким образом:

1) тяжка непосредственно после увлажнения высушенных кож (обычно два раза с промежуточной пролежкой), после чего хромо-вые кожи обязательно подсушиваются в натянутом состоянии для закрепления полученных размеров;

2) тяжка сухих кож при последующей отделке; устройство головки тянульной машины в том и другом случае различное: в первом — типа машины ТМТ, во втором — типа машины ТМ-2; кроме того, применяется более сильный нажим.

Тяжка кожи имеет целью придать ей необходимую мягкость и гибкость (кожи для низа обуви этой операции не подвергаются).

В процессе тяжки кожа подвергается деформациям растяжения и изгиба, происходит разделение ее структурных элементов

на более мелкие и ориентация их, в результате чего меняются физико-механические свойства кожи и ее размеры.

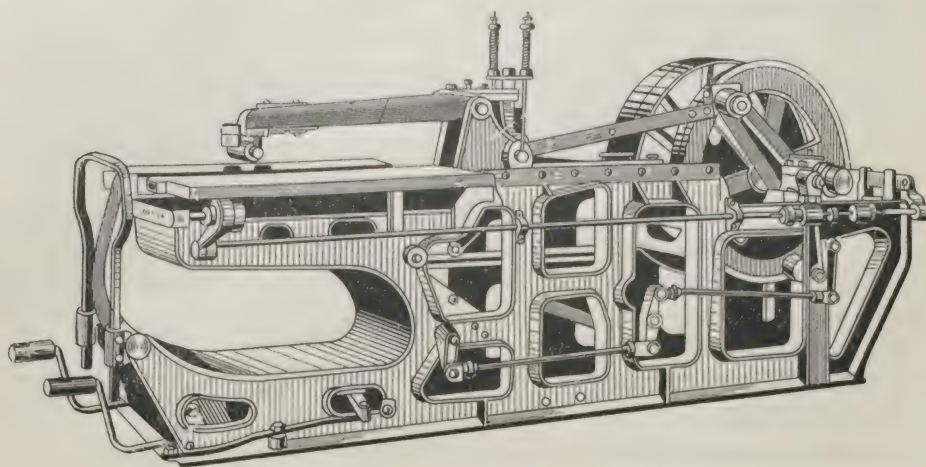


Рис. 112. Тянульная машина ТМТ

В настоящее время для тяжки кож применяются главным образом машины двух типов: ТМТ (рис. 112) и ТМ-2 (рис. 113).

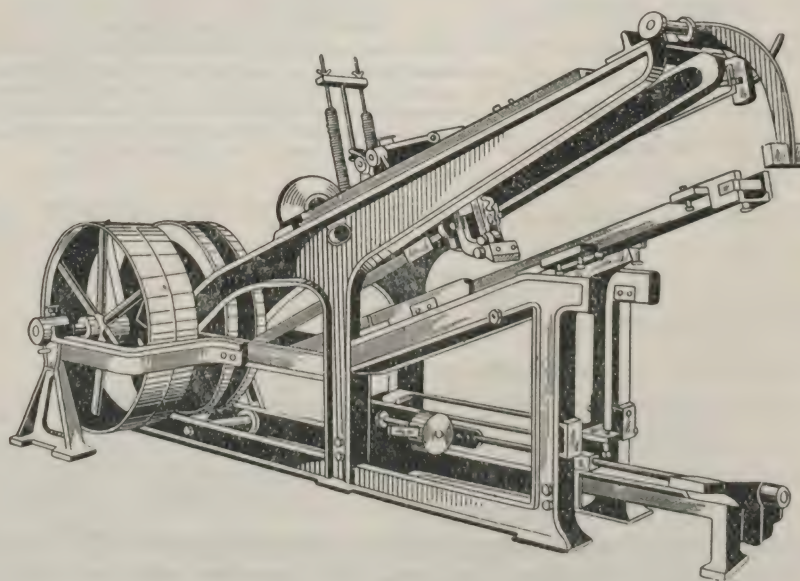


Рис. 113. Тянульная машина ТМ-2

Рабочими органами тянульной машины являются две деревянные лапы; верхняя из них имеет головку, состоящую из держателя, фибрового ножа и войлочного валика, нижняя — тянульную головку, состоящую из держателя и двух планок (циклей).

Взаимодейств
ведется уча
в распр
лап при
кожи при
устройством
При движе
кожа
тягивается и
пла
ход
по
синхр
отходит от
уча
тянульную
вести
строении
участкам.

Изучение
кановской шк
воде имени
наиболее прав
нальная тяжк
от такого по
бражена схе
стахановцем

Им такж
ширина ее у
производител
сильно сокра

На Бого
ложена кри
тая растяг
но и в перп

Очень
влажность
операции н
дублиения
элементы х
вится лом
дать до о
тивном сл
его и даж
увлажнен
ориентаци

Взаимодействие их с кожей видно из рис. 114. Обработка кожи ведется участками. Подлежащая обработке часть кожи укладывается в расправленном состоянии на столе и попадает между головками лап машины, движущихся в прорезе стола, остальная часть кожи при этом крепко прижата к столу машины специальным устройством. Лапы имеют возвратно-поступательное движение. При движении от рабочей лапы замкнуты, кожа захватывается ими, растягивается и разминается между валиком и планками, при обратном (холостом) ходе лапы находятся в раздвинутом положении. Прижимной механизм синхронно с холостым ходом лап отходит от стола, а в это время следующий участок кожи подводится под тянущую головку. Тяжку кожи нужно вести с учетом различия в строении ее по топографическим участкам.

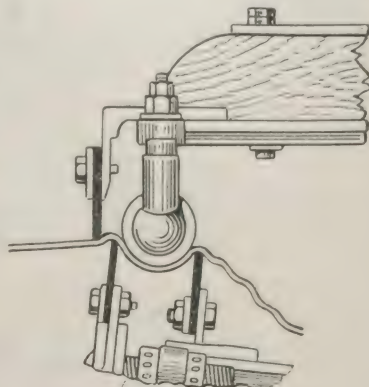


Рис. 114. Взаимодействие рабочих органов тянущей машины с кожей

Изучение операции тяжки в стахановской школе на кожевенном заводе имени Тельмана показало, что наиболее правильной является диагональная тяжка, которая дает меньше обрывов и предохраняет от такого порока, как «горбатость» кожи. На рис. 115 изображена схема обработки кожи на машине ТМТ лучшим стахановцем этого завода М. А. Степановым [2].

Им также изменена конструкция головки тянущей машины: ширина ее увеличена со 180 до 230 мм. Это позволило увеличить производительность труда (на 15%) и использование машины и сильно сократить число обрывов краев кожи.

На Богородском кожевенном заводе А. И. Галиным [19] предложена криволинейная головка к тянущей машине, позволяющая растягивать кожу не только в направлении движения головки, но и в перпендикулярном к нему (рис. 116).

Очень большое значение при проведении первой тяжки имеет влажность кожи. Здесь лишний раз подчеркивается влияние одной операции на другую и их взаимная зависимость. Кожи хромового дубления при сушке значительно усаживаются, их структурные элементы хотя и обратимо, но все же склеиваются, кожа становится ломкой. Для проведения операции тяжки кожа должна обладать определенной степенью пластичности, в противном случае будет происходить трескание лицевого слоя, отмин его и даже разрыв кожи. Перед первой тяжкой кожу увлажняют. Увлажнение способствует разделению структурных элементов и их ориентации при тяжке. Оптимальная влажность хромовой кожи,

поступающей на тяжку, — 27—30 % [2]. Влажность юфти при тяжке может колебаться в пределах 20—30 % — в зависимости от тре-

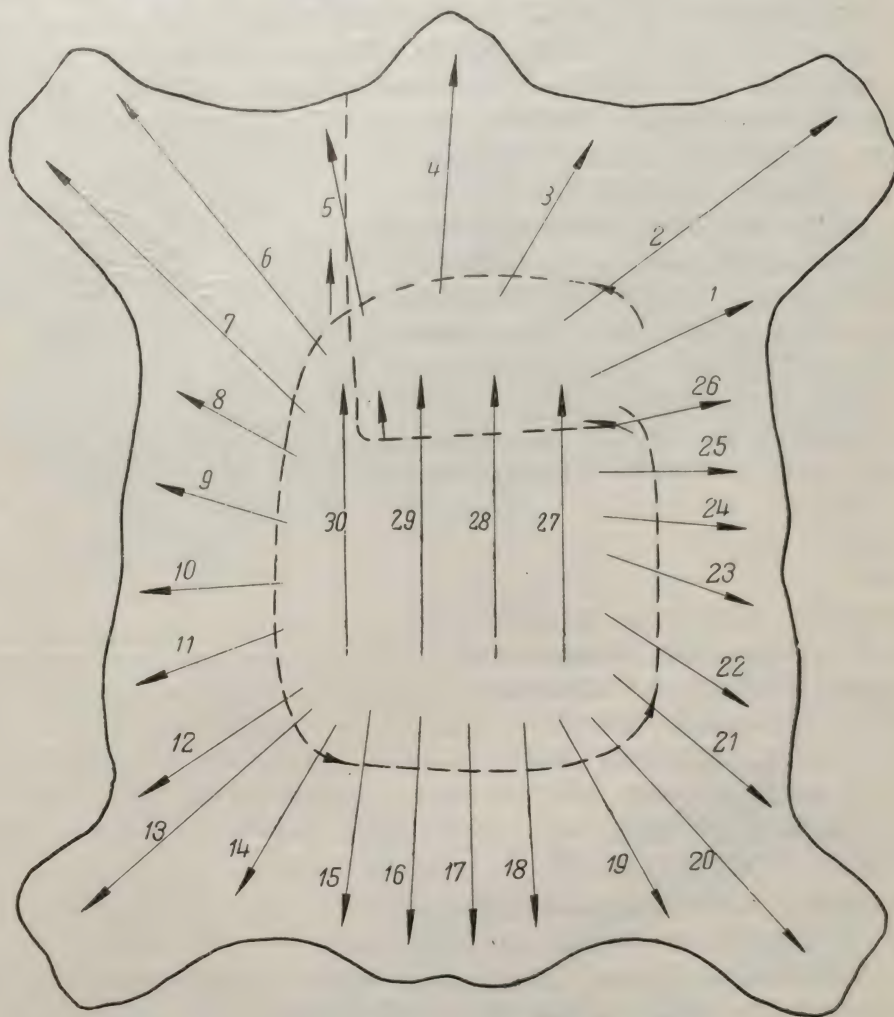


Рис. 115. Рациональные приемы тяжки

буемой мягкости и тягучести. Чем выше влажность ее при тяжке, тем больше после тяжки и последующей подсушки получается площадь и предел прочности на растяжение и тем меньше толщина и удлинение [33].

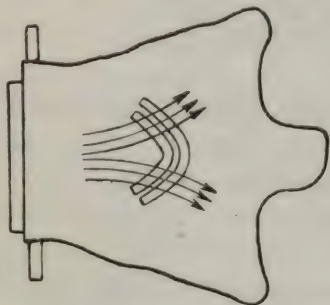


Рис. 116. Обработка кожи на тянущей машине с криволинейной головкой

После тяжки кожа должна быть равномерно вытянутой по всей площади, включая края, мягкой и ровной (без «горбатости», без отдушистости). При неправильной работе могут образоваться царапины, сдиры, разрывы и обрывы кожи, сокращающие выход кожи по площади. В целях сокращения обрывов на Кунцевском кожевен-

ном заводе, по предложению С. Е. Халяпина, применяется усовершенствованная головка тянульной машины (см. рис. 117, б). В этой головке снято по одной нижней и верхней планке, а диаметр войлочного валика увеличен с 75 до 125 мм. Применение такой головки позволяет сократить число обрывов на 80% и избежать отмина [5].

Для повышения выхода кожи по площади края ее и особенно лапы после тяжки на машине дополнительно расправляются вручную на беляке, который в настоящее время заменяется разбивочной машиной [5].

Мероприятия по технике безопасности. Кроме соблюдения правил, общих для всех машин, во избежание повреждения пальцев рук во время работы, подавать кожу нужно только в такт движения тянульных лап машины. При отсутствии автоматического держателя нельзя наклоняться туловищем к тянульной головке, а при вырывании кожи доставать ее разрешается только при полной остановке машины. Тянульные лапы должны иметь предохранительную цепочку, прижимной механизм — специальное ограждение (скобу).

Возможная производительность на операции тяжки — 1600 шт. опойка в смену [1], юфти — 450 шт.

11. ПУШЕНИЕ (ШЛИФОВАНИЕ)

Операция пушения имеет целью придание ровной, бархатистой поверхности бахтарме кожи или облагораживание лицевой поверхности ее, при этом выравнивается толщина кожи. Эта операция имеет большое значение при отделке ворсистых кож (велюр) и спилка. Шлифование производится преимущественно на шлифовальной машине МШ (рис. 118). Рабочим органом ее является быстро вращающийся вал (барaban), обтянутый абразивным полотном разных номеров, который имеет возвратно-поступательное движение вдоль своей оси [14]. Испытания шлифовальных машин в ЦНИКП показали,

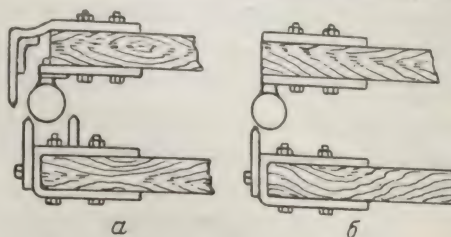


Рис. 117. Изменение головки к машине ТМТ:
а — головка до изменения; б — измененная головка

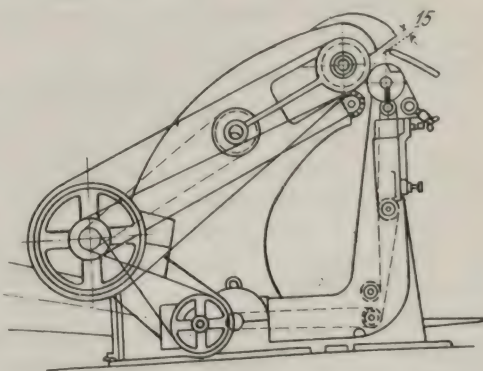


Рис. 118. Шлифовальная машина

что наибольшую производительность и наилучшее качество обработки дают машины, снабженные шлифовальным барабаном с винтовыми канавками по наружной поверхности [26, 29], предохраняющие обрабатываемую кожу от сдвига.

В целях экономии быстро изнашивающегося наждачного полотна и времени, затрачиваемого на его смену, наждачное полотно заменяют другими материалами. Предложен, например, цементно-наждачный валик, пемзовый валик, который дает более короткий и шелковистый ворс [5].

По мере укрупнения зерен наждачное полотно соответственно нумеруется: № 200, 170, 140, 120, 100 и 80.

Возможная производительность на операции шлифования составляет 450 шт. опойка в смену [1].

12. ПОКРЫВНОЕ КРАШЕНИЕ (АПРЕТИРОВАНИЕ)

Вопрос покрывного крашения затрагивался нами в главе XV, где были указаны основные виды покрытий для кожи, их достоинства и недостатки.

Нанесение пленки покрывной краски на лицевую поверхность кожи имеет целью, как уже говорилось, придать ей блеск, выравнять различия в оттенке кожи после барабанного крашения, возникающие часто в силу неоднородности строения кожи, закрыть незначительные лицевые пороки, благодаря чему кожа приобретает красивый внешний вид.

При покрывном крашении необходимо, по возможности, сохранить естественный вид кожи и специфический рисунок ее лицевой поверхности. Толщина пленки должна быть минимальной. Цвет покрытия должен строго соответствовать цвету кожи, полученному в результате барабанного крашения.

Качество покрывного крашения во многом зависит от состояния лицевой поверхности кожи. На адгезионные свойства кожи влияет весь комплекс операций выделки. Неправильное поведение одной из них влечет за собой осложнения при покрывном крашении, например неполное удаление гнейста, а также образование хромовых мыл на лице кожи ведет к «седине» покрытия, неправильная нейтрализация может вызвать выделение жировых веществ на лицевой поверхности кожи и осыпание пленки.

Поверхность кожи перед нанесением покрытия должна быть очищена от жира и посторонних веществ, поэтому она подвергается операции «смывка лица» раствором уксусной или молочной кислоты, или смесью аммиачного раствора со спиртом. Можно применять поверхностноактивные вещества (лейканоль, некаль). В случае нитроцеллюлозного покрытия ручное втирание бесцветного нитроцеллюлозного лака (протирка) в значительной мере повышает прочность сцепления пленки с кожей [34]. Втирание

способствует лучшей смачиваемости лицевой поверхности и тем самым повышает адгезию.

Рабочий раствор покрывной краски должен иметь определенную концентрацию и удельный вес в зависимости от плотности лицевого слоя кожи. Нанесение покрытий на кожу обычно производится несколько раз, с последующими подсушками при температуре 35—40° в течение 20—30 мин.

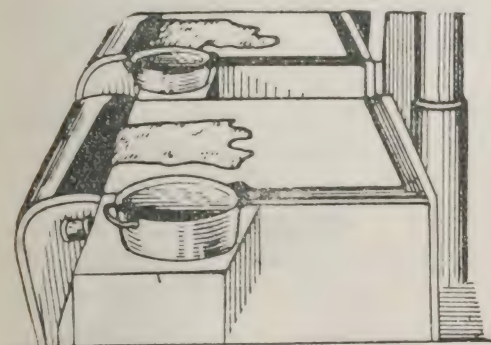


Рис. 119. Стол-сушилка

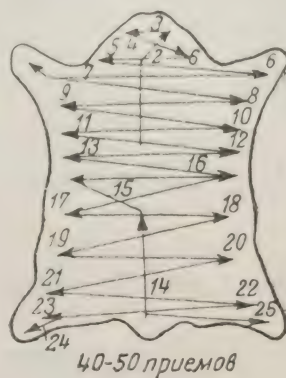


Рис. 120. Порядок обработки кожи при покрывном крашении, применяемый П. В. Колывановой

Покрывное крашение производится вручную, на аппретурных машинах и при помощи распылителя.

Покрытие кож вручную производится на столах-сушилках путем втирания рабочего раствора в кожу щетками. На рис. 119 изображены столы-сушилки, установленные на кожевном заводе имени Коминтерна. Подсушка кож производится внутри стола. Существуют и другие конструкции столов-сушилок.

Наилучшие приемы выполнения этой операции при отличном качестве показала стахановка кожевнного завода имени Тельмана П. В. Колыванова. Она обрабатывает полукожник в 40—50 приемов при минимальном расходе рабочего раствора. На рис. 120 показан порядок обработки кожи, применяемый ею.

При покрывном крашении юфти, как показал опыт работы Осташковского кожзавода [26], вполне удовлетворительные результаты дает барабанная аппретурная машина (рис. 121). Передний щеточный валик 3 наносит на поверхность кожи жидкость, втирает ее и частично передает к заднему щеточному валику 4, соприкасающемуся с ним. Этот валик дополнительно втирает жидкость, распределяя ее равномерно по всей поверхности кожи. Остатки жидкости очищаются резиновой планкой 10. Разбрызгиваемая вне кожи жидкость собирается щитком 8 и жолобом 9 и отводится в сборник для очистки и возможного вторичного использования.

Покрывное покрытие кож с помощью распылителя производится в специальных камерах, причем при нитроцеллюлозном покрытии обязательна сильная вентиляция (см. стр. 600). К распылителю (рис. 122) подается раствор краски и подводится сжатый воздух под давлением 4,5—5 ат; раствор в виде мельчайших капелек (тумана) равномерно наносится на поверхность кожи; это дает возможность

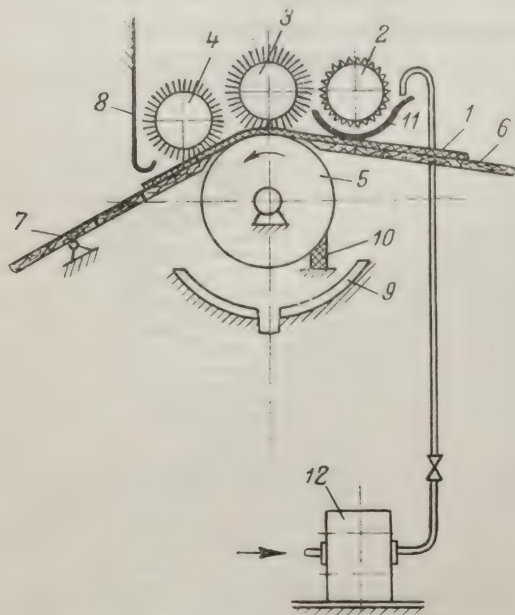


Рис. 121. Схема аппретурной машины:
1 — кожа; 2 — вал; 3 — передний щеточный вал;
4 — задний щеточный вал; 5 — барабан; 6 — передний стол; 7 — задний стол; 8 — задний щиток;
9 — жолоб; 10 — планка для очистки барабана;
11 — корыто с раствором; 12 — насос

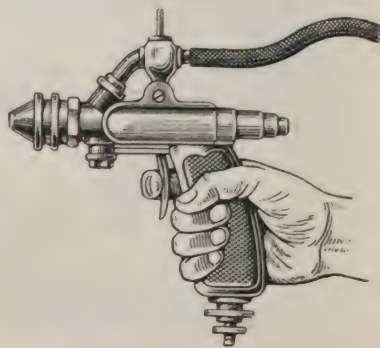


Рис. 122. Распылитель

получить более тонкую пленку, чем в случае нанесения вручную, и резко повышает производительность.

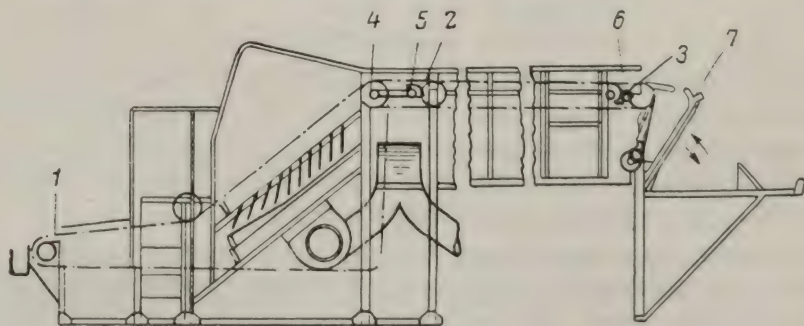


Рис. 123. Схема проходного агрегата для окраски и сушки кожи
1 — сетчатый транспортер; 2 — передаточный транспортер; 3 — механизм выбрасывания; 4 — главный вал; 5 — передаточный вал; 6 — транспортер сушильной камеры; 7 — рычаги выбрасывателя

За последние годы предложено несколько конструкций агрегатов для покрывного крашения, обслуживающих две операции — нанесение покрытия и подсушку. Схема одного из таких агрегатов,

действующего на заводе имени Коминтерна, представлена на рис. 123. Кожи и металлический прут укладываются на сетчатый транспортер 1, который после покрытия кожи из распылителя через промежуточный транспортер 2 передает ее на транспортер сушильной камеры 6. Из камеры прут с кожей подхватывает выбрасыватель 7 и передает на приемник. Агрегат проходного типа, производительность его 1800 кож в смену. Вводится дальнейшее усовершенствование этого агрегата, позволяющее автоматически возвращать шесты к месту крашения [31].

Покрывное крашение должно тщательно контролироваться. В результате неправильного проведения этого процесса могут возникнуть следующие недостатки:

- 1) растрескивание и осыпание пленки в результате плохой адгезии лицевой поверхности кожи или неправильной дозировки пластификатора;
- 2) изменяемость цвета и разнотонность окраски кож при растяжке в результате несоответствия цвета пленки цвету кожи;
- 3) недостаточный блеск;
- 4) неустойчивость к влажному и сухому трению;
- 5) бронзирование (выделение пигмента на поверхности пленки);
- 6) серость покрытия;
- 7) толстая пленка (закрывающая мерею кожи);
- 8) подтеки и полосы.

13. ЛОЩЕНИЕ

Лощение имеет целью придать блеск поверхности кожи. Для этого давлением ролика лощильной машины пленка покрывной краски распределяется равномерно, приобретает гладкую поверхность и способность зеркально отражать падающий на нее свет. Кроме того, при лощении происходит уплотнение кожи — толщина ее уменьшается (на 8—16%) и понижается воздухопроницаемость. Величина площади и удлинение почти не меняются [35].

Кожа закладывается на стол машины [рис. 124] лицом вверх, по ней движется гладкий полированный ролик. Постепенно перемещая кожу, лощат всю ее площадь. Механизм взаимодействия ролика с кожей таков. Действующая на ролик сила, направленная по оси шатуна (рис. 125), разлагается на две составляющих: P — прижимающую ролик к коже и P_2 — вызывающую движение ролика по столу.

Сила P вызывает обратно направленную силу реакции P_1 ; обе они сжимают кожу в точке соприкосновения ее с роликом. Сила P_2 вызывает появление сил трения между роликом и кожей — P_3 и между кожей и столом — P_4 . Если обозначить коэффициенты трения соответственно K и K_1 , то $P_3 = KP$ и $P_4 = K_1P$.

По данным А. А. Фридлянда [35], коэффициент трения бахтармы хромового опойка и козлины о поверхность ремня колеблется в пределах 0,69—1,42, а коэффициент трения скольжения лица кожи о поверхность ролика — в пределах 0,24 ÷ 0,55. При правиль-

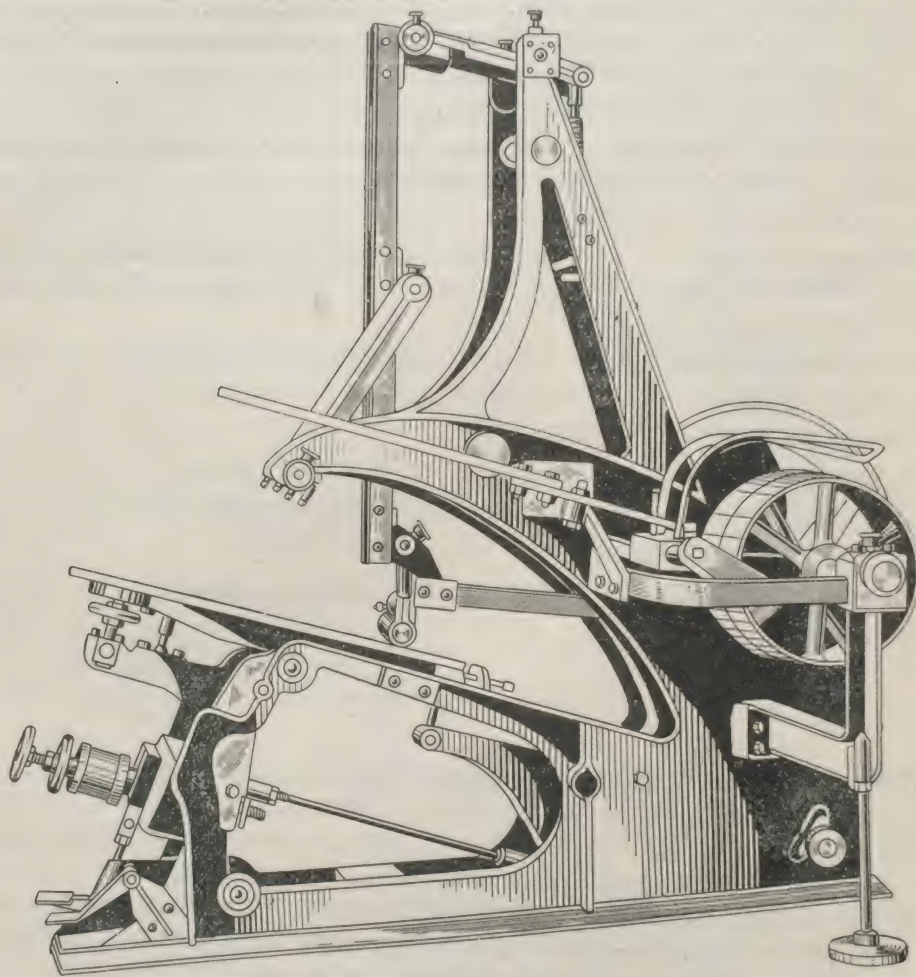


Рис. 124. Лошильная машина

ной регулировке машины и правильной подготовке полуфабриката кожа в целом напряжений растяжения при лощении не испытывает, площадь ее не увеличивается, кожу можно лощить, почти не придерживая руками. Отдельные волокна лицевого слоя ее под действием ролика, вероятно, испытывают напряжения сжатия и изгиба.

Таким образом, при лощении кожа в целом испытывает напряжения сжатия и касательные напряжения.

Исследования
коже при лоще
дел прочности
напряжения мож
давление мож
ний. При сли
жения могут
структурных эле
вание выше
кожи,
шасы проход. Кр
ни кожа испи
воздействие.

Эффект лощ
висит от подго
ком влажные и
лощатся с тру
блеск. Оптима
хромового оп
шевро — 15—1
составленная
сохшая аппре
звать затрудн
этой операции

При лощ
следующие п

- 1) пол
- или неравно
- на слишком
- рительной
- 3) повре
- пятна (п
- 5) недос

Контро
блеска мо
мере).

Мер
водной ме
отражден.
имеется
нины. Ко
ходе роли
шено.

Возм
хромовот

Исследования показали, что напряжения сжатия, возникающие в коже при лощении, не превышают $0,8 \text{ кг/мм}^2$, в то время как предел прочности кожи на сжатие — порядка $30\text{—}47 \text{ кг/мм}^2$. Поэтому напряжения сжатия при лощении не ослабляют кожу. Ослабление может происходить лишь за счет касательных напряжений. При слишком большом давлении ролика касательные напряжения могут быть настолько высокими, что произойдет сдвиг структурных элементов кожи [35]. Не рекомендуется допускать давление выше 40 кг на 1 см ширины полосы кожи, обрабатываемой за один проход. Кроме того, при лощении кожа испытывает и тепловое воздействие.

Эффект лощения во многом зависит от подготовки кожи. Слишком влажные и слишком сухие кожи лощатся с трудом, дают меньший блеск. Оптимальная влажность для хромового опойка $18\text{—}19\%$, для шевро — $15\text{—}17\%$ [33]. Неправильно составленная или недостаточно подсыхающая аппретура также может вызывать затруднения при проведении этой операции.

При лощении могут возникать следующие пороки кожи:

- 1) полосы — при неправильной регулировке стола машины или неравномерной толщине кожи;
- 2) з а б о и — прижатые складки на слишком мягкой или отдушистой коже или при неудовлетворительной влажности ее, а также при плохой наладке машины;
- 3) повреждения пленки покрывной краски;
- 4) темные пятна (при неравномерной толщине кожи или перегреве);
- 5) недостаточный блеск.

Контролируется качество лощения органолептически. Степень блеска можно определять на приборе Н. С. Федорова (блескомере).

Мероприятия по технике безопасности. Приводной механизм лощильной машины должен быть тщательно огражден. Для предохранения рабочего от удара коромыслом имеется металлический козырек, прикрепленный к стойкам станины. Кожу можно подводить и перемещать только при холостом ходе ролика. Необходимо, чтобы рабочее место было хорошо освещено.

Возможная производительность на операции лощения — 1000 шт. хромового опойка за смену [1].

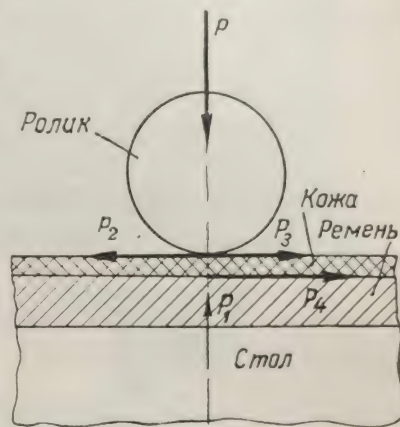


Рис. 125. Взаимодействие ролика лощильной машины с кожей

14. УТЮЖКА И НАРЕЗКА МЕРЕИ

Подавляющее большинство хромовых кож для верха обуви выпускается в гладком виде (нарезка для некоторых видов кож даже не допускается ГОСТ), но часть из них и юфть выпускаются

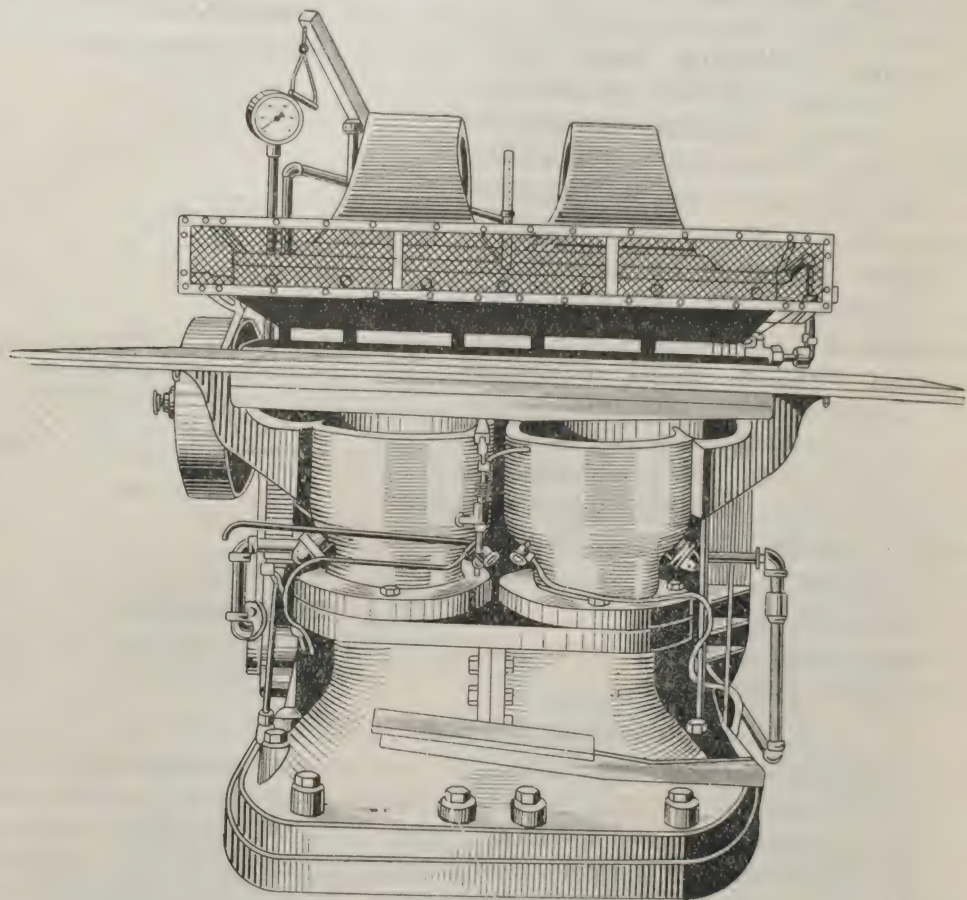
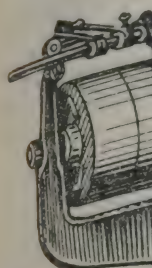


Рис. 126. Пресс ПМА

в нарезном виде, т. е. при помощи горячей плиты на лицевую поверхность кожи наносится рельефный рисунок различного типа. В нарезном виде выпускаются кожи с искусственным лицом и галантерейные кожи. Кожи с гладким лицом подвергаются утюжке горячей плитой. Утюжка (прессование) уплотняет кожу, особенно ее лицевой слой, несколько повышает блеск и значительно улучшает внешний вид кожи.

Как правило, она является завершающей операцией отделки кожи, но для некоторых видов например хромовой козлины, применяется промежуточное прессование для уплотнения кожи и разглаживания мереи. Для кож акрилового покрытия эта операция

...дает очень бол
...жи, под дейст
...акрилового покр
...повышает водос
Нарезка пр
...енный рисун



улучшая тем
...няются два
...ная машина
...водить на л
...ванная). Об

Ролик
...ных пружи
...пружин (р

Следуе
ограничите
резной м
электродви

Если
...шади плит
...ставляет л
...кожа обр
...закладыва
...последнег

М е р
ПМА с

имеет очень большое значение, так как, помимо разглаживания кожи, под действием горячей плиты повышается водоустойчивость акрилового покрытия (см. стр. 596). Считается, что прессование повышает водостойкость и белковых аппретур.

Нарезка производится обычно при большом давлении. Вытесненный рисунок маскирует незначительные лицевые пороки кожи.

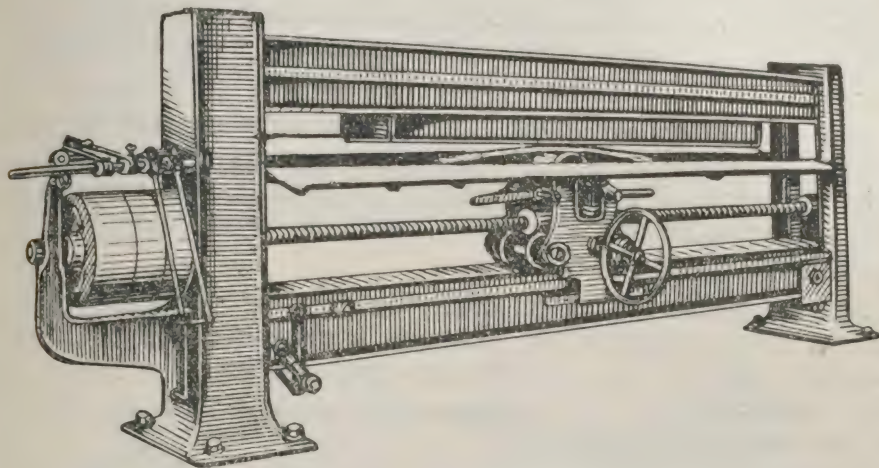


Рис. 127. Мерейная машина

улучшая тем самым ее внешний вид. В настоящее время применяются два вида машин: пресс ПМА (рис. 126) и роликовая мерейная машина (рис. 127). И утюжку и нарезку мерей можно производить на любой из них, меняя лишь плиту (гладкая или гравированная). Обогревается плита паром или электричеством.

Ролик прижимает кожу к верхней плите под действием стальных пружин. Величина давления зависит от степени сжатия этих пружин (регулируется специальным маховичком).

Следует отметить, что применение индивидуального привода и ограничителей холостого хода электродвигателей роликовой нарезной машины позволяет почти вдвое уменьшить мощность электродвигателя [6].

Если на прессе ПМА обрабатываемая площадь равна площади плиты (1370×1000 мм), то на мерейной машине она представляет лишь полосу шириной 300 мм (ширина ролика), поэтому кожа обрабатывается в несколько проходов ролика. Одновременно закладывается несколько кож параллельно (2—3). В машинах последнего выпуска ролик имеет ширину 600 мм.

Мероприятия по технике безопасности. Пресс ПМА снабжается предохранительной решеткой, без опускания

которой не должен включаться механизм опускания плиты, контрольно-измерительной аппаратурой (термометром, манометрами) и предохранительными клапанами. Предохранительный клапан паровой коробки должен быть отрегулирован на давление не выше 3 ат, предохранительный клапан масляного насоса должен безотказно выключаться при давлении выше допустимого предела.

Расправлять кожу на плите разрешается только специальной палочкой. Перед началом работы необходимо проверить исправность ограждений, состояние плиты, действие пускового механизма и исправность предохранительных клапанов.

При работе на мерейной машине категорически запрещается закладывать кожу во время движения ролика, а расправлять ее нужно специальной планкой. Имеется специальное устройство, не позволяющее включить переводку, пока не будет опущена предохранительная сетка [29]:

Эффект утюжки (или нарезки) зависит от температуры плиты, давления и влажности кожи, которая в значительной степени обуславливает поведение кожи при деформации сжатия. Повышение температуры и давления полезно лишь до определенного предела.

Контролируется качество утюжки органолептически. Кожа не должна иметь складок (зажимов), уменьшающих ее площадь. Нарезка должна быть равномерной по всей коже и иметь четкий рисунок. Проверяется температура (70—80°). Давление регулируется в зависимости от плотности кожи. Утюжка шеврета на прессе производится при 40—50 ат (5,7—6,5 кг/см²), хромового опойка — при 50—60 ат (7,25—8,5 кг/см²), нарезка при 200 ат [33].

Возможная производительность на прессе ПМА — 900 шт. опойка в смену [1], на нарезной машине — 210 шт. юфти.

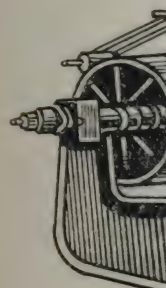
15. ПРОКАТКА

Завершающей операцией отделки жестких кож является прокатка, которая в значительной степени влияет на физико-механические свойства подошвенных кож и поведение их при эксплуатации. В результате прокатки кожа сильно уплотняется, делается более стойкой, благодаря чему снижается ее намокаемость (влагоемкость) и повышается прочность держания винта и шпильки; кроме того, улучшается внешний вид кожи — она выравнивается и лицевая поверхность ее приобретает некоторый блеск. Изучение этой операции показало [36], что при прокатке происходит ориентация волокон структуры и уплотнение ее, при этом объем кожи уменьшается, а кажущийся удельный вес увеличивается. С увеличением давления при прокатке уменьшается средний угол сплетения. А. А. Фрид-

Эффект [36] приводит
Показ

Толщина кожи
Площадь
Объем
Кажущийся удельный
Удлинение при р
Влагоемкость
Прочность держ
шпильки
Прочность на ра

При прокатке
движется роли



Давление
Благодаря сжа
дрической (ро
кон в направл
вдоль и попере
правлениях во
их. Результат
ции приведем
раку хром-ра
на эффект пр

Влажность кожи в %	13,8	17,8	20,8
Площадь	101,5	103,0	103,8
Толщина	87,3	84,3	80,1
Объем	88,7	87,1	83,1
Кажущийся уд. вес	0,93	0,95	0,97
Влагоемкость в %:			
После 2 час.	51,9	48,3	44,3
24 "	54,2	50,7	46,4
Предел прочности на разрыв в кг/мм ²	2,09	2,40	2,53
Удлинение в % при нагрузке в 1 кг/мм ²	11,1	9,8	9,6

Как видно из приведенных данных, до определенного предела содержание влаги усиливает эффект прокатки. При слишком высокой влажности кожи влага из нее выдавливается и эффект прокатки снижается. Повышение давления также усиливает эффект прокатки, однако повышение выше определенного предела может привести к смятию краев кожи и потемнению ее. Практически на заводах влажность кожи перед прокаткой равна 17—19%, давление — до 30 т [37]. Для рантовых чепраков рекомендуется брать давление ниже, чем для винтовых [33].

Нужно учитывать, что чем выше давление, тем больше поверхность соприкосновения ролика с кожей, поэтому давление, приходящееся на единицу площади, возрастает не пропорционально увеличению общего давления. Благодаря прокатке кожа становится более устойчивой к действию размачивания и сушки, но при многократных размачиваниях и сушках эффект прокатки постепенно теряется. Среднее напряжение сжатия при прокатке составляет 2—2,5 кг/мм², максимальное — 4—5 кг/мм² (при влажности кожи 20—21%) [33]. Прокатка повышает устойчивость кожи к истиранию, а следовательно, и ее носкость.

Контролируется влажность кожи перед прокаткой и правильность проведения операции: кожа должна иметь блестящую, ровную поверхность, без пятен, полос и заминов, и быть достаточно стойкой.

Возможная производительность на операции прокатки составляет 500 чепраков в смену.

Мероприятия по технике безопасности. Во время работы на катке категорически запрещается приближать руки к ролику и подсовывать пальцы под ролик при расправке краев кожи. Запрещается превышать допустимое давление. Для предохранения рук рабочего от попадания под ролик применяются различные приспособления, в том числе предохранительные отбойные резиновые ролики [38].

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Маматкин, Конвейеризация отделочных операций кожевенного производства, «Легкая промышленность», № 9, 1951, стр. 15.

А. П. Осоки
«Легкая промышленность»
И. Е. Нейма
кожевенной промышленности
4. В. М. Рогов
их использования
5. Обмен
Сборник № 5, 1951
6. Обмен
Сборник № 4, 1951
7. Обмен
Сборник № 2, 1951
8. Г. Катровск
посадки и обработки
№ 5, 1931, стр. 216
9. М. Жарны
при отделке мостков
журналу «Кожевенная
ноябрь, 1933.
10. П. С. Ковалев
кожевенной промышленности
11. В. И. Елисеев
хромового дубления
12. Б. И. Цукерман
крашение, Сборник
13. И. Г. Маслов
14. Н. В. Черныш
15. А. А. Пчелкин
кости кожи, Сборник
16. Ю. Л. Каневский
17. Научно-технические
№ 19, Гизлегпром, 1938.
18. П. А. Ребров
об устойчивости
дования, Вступительный
19. Обмен
пость», Сборник № 3, 1951
20. Н. В. Бродский
ствые стелечные ко
пость», № 7, 1951,
21. Н. Н. Пунин
термостойкость кож
стр. 13.
22. ЦНИКП, Гизлегпром, 1938.
23. А. В. Лыткин
Сборник № 3, 1951
24. А. В. Лыткин
25. М. П. Ковалев
кожсиндиката», № 2, 1951
26. Механика
конференции, Гизлегпром, 1938.
27. А. И. Лыткин
стр. 12.
28. А. Е. Федосеев
«Легкая промышленность»
41*

2. А. П. Осокин, Б. О. Фридман, Межзаводские стахановские школы, «Легкая промышленность», № 2, 1951, стр. 21.
3. И. Е. Неймарк, Изменение площади хромового выростка в отделке, «Вестник кожевенной промышленности», № 6, 1929, стр. 345.
4. В. М. Рогов и Н. В. Булгаков, Новые виды кожевенного сырья и пути их использования, «Легкая промышленность», № 4, 1951, стр. 18.
5. Обмен техническим опытом, Кожевенная промышленность, Сборник № 5, Гизлегпром, 1950.
6. Обмен техническим опытом, «Кожевенная промышленность», Сборник № 4, Гизлегпром, 1949.
7. Обмен техническим опытом, «Кожевенная промышленность», Сборник № 2, Гизлегпром, 1949.
8. Г. Катровский, Влияние механических воздействий платировки, фальцовки и посадки на усадку кожи, «Вестник кожевенной промышленности», № 5, 1931, стр. 216.
9. М. Жарныльский, Отрицательного влияния механических операций при отделке мостовья на качество юфти можно избежать, Приложение к журналу «Кожевенно-обувная промышленность», Сборник статей ноябрь — декабрь, 1933.
10. П. С. Ковлагин, Первые итоги применения метода инж. Ковалева в кожевенной промышленности, «Легкая промышленность», № 5, 1951, стр. 8.
11. В. И. Елисеева, В. Е. Атовмян, Теория и практика отделки кож хромового дубления, Гизлегпром, 1940.
12. Б. И. Цукерман, Р. А. Метлицкая, Влияние подготовки кожи на крашение, Сборник работ ЦНИКП, № 5, 1934, стр. 44.
13. И. Г. Маслов, Кожевенное производство, Гизлегпром, 1951.
14. Н. В. Чернов, Технология кожи, т. II, Гизлегпром, 1939.
15. А. А. Пчелин и А. И. Цигельман, О пористости и проницаемости кожи, Сборник работ ЦНИКП № 10, 1938, стр. 203.
16. Ю. Л. Кавказов, Связь влаги с кожей, Гизлегпром, 1952.
17. Научно-исследовательские труды, ЦНИКП, Сборник № 19, Гизлегпром, 1951.
18. П. А. Ребиндер и К. Н. Поспелова, Современные представления об устойчивости, образовании и разрушении эмульсий и методы их исследования, Вступительная статья в книге Клейтона «Эмульсии», 1950.
19. Обмен техническим опытом, «Кожевенная промышленность», Сборник № 8, Гизлегпром, 1951.
20. Н. В. Бродецкий, Г. П. Зёмзар, И. Г. Маслов, Термоустойчивые стелечные кожи для обуви горячей вулканизации, «Легкая промышленность», № 7, 1951, стр. 28.
21. Н. Н. Пуненков, А. С. Шеляпина, Х. Н. Ривкина, Усадка и термостойкость кожаной стельки, «Легкая промышленность», № 3, 1950, стр. 13.
22. ЦНИКП, Краткие отчеты о результатах научно-исследовательских работ, Сборник № 3, 1951.
23. А. В. Лыков, Кинетика и динамика процессов сушки и увлажнения, Гизлегпром, 1938.
24. А. В. Лыков, Теория сушки, Госэнергоиздат, 1950.
25. М. П. Котов, К вопросу о сушении кожевенных товаров, «Вестник кожсиндиката», № 1 и № 2—3, 1928.
26. Механизация кожевенного производства, Материалы конференции, Гизлегпром, 1950.
27. А. И. Люлькин, З. Ю. Перельман, Применение метода инж. Ковалева при набивке кож на рамы, «Легкая промышленность», № 9, 1951, стр. 12.
28. А. Е. Федер, З. М. Болотовский, Механизация растяжения кож, «Легкая промышленность», № 11, 1950, стр. 24.

29. Обмен техническим опытом, «Кожевенная промышленность», Сборник № 6, 1950.
30. Л. П. Павлов, А. В. Донской, А. А. Фрумкин, Сушка жестких кож в высокочастотном электрическом поле, «Легкая промышленность», № 3, 1951, стр. 27.
31. А. П. Осокин, Общественно-технический осмотр работы кожевенного завода, «Легкая промышленность» № 7, 9, 1951.
32. В. Устюченков, Отволожка кож перед отделкой, «Вестник ВКС», № 11—12, 1928, стр. 578.
33. А. А. Фридлянд, Механические операции кожевенного производства, Гизлегпром, 1946.
34. А. Е. Шапиро, Водные и нитроцеллюлозные краски, Гизлегпром, 1948.
35. А. А. Фридлянд, Касательные напряжения в коже при лощении, «Легкая промышленность», № 8, 1949, стр. 28.
36. А. А. Фридлянд, Сопоставление прокатки, ручного уколачивания и сушки на рамах, «Легкая промышленность», № 11, 1950.
37. Творческий почин стахановцев кожзаводов, Гизлегпром, 1947.
38. А. Приходькин и В. Татаринев, Подошвенный каток новой конструкции, «Кожевенно-обувная промышленность», № 11, 1938, стр. 45.

ПЕРЕРА
И СПИЛКА
1. ПЕРЕРАБО

Сырье с не
имеющий произ
работать в пол
Способы отдел
шлифование ба
искусственного

ГОСТ 939
выростка и п
направлен по
лизуху, царап
кожу, для эт
татов отделк
кожи. Соотв
операций от
Кожу н
в различны
строгания с
чая вторую
вида, за и
шивая кож
чие в соста
от строган
Для получ
жира рас
6—6,5%.
прокрас.
Поэто
добавлен
веса. В к

Глава XVII

ПЕРЕРАБОТКА НИЗКОСОРТНОГО СЫРЬЯ И СПИЛКА. ПЕРЕРАБОТКА ШЕРСТИ, ОТХОДОВ

1. ПЕРЕРАБОТКА НИЗКОСОРТНОГО СЫРЬЯ И СПИЛКА

Сырье с неглубокими лицевыми пороками или полуфабрикат, имеющий производственные пороки, в ряде случаев можно переработать в полноценную кожу отделкой по лицу или бахтарме. Способы отделки: шлифование лица для получения кожи нубук, шлифование бахтармы для выработки кожи велюр и нанесение искусственного лица.

ВЫРАБОТКА КОЖИ НУБУК

ГОСТ 939 допускает отделку под нубук только для опойка, выростка и полукожника. На переработку в нубук может быть направлен полуфабрикат, имеющий среднюю вортистость, паршу, лизуху, царапины, ссадины и пятна. Полуфабрикат, дающий тощую кожу, для этого не годится. Одним из условий успешных результатов отделки под нубук является получение полной на ощупь кожи. Соответствующим образом должен быть построен и режим операций отделки.

Кожу нубук выпускают с натуральной окраской и окрашенной в различные цвета. Отбор полуфабриката производится после строгания с учетом перечисленных выше пороков. Операции, включая вторую сушку, проводятся обычно по методике для данного вида, за исключением первой сушки, которую производят, развешивая кожи на шестах в свободном состоянии. Желательно наличие в составе жирующей смеси яичного желтка в количестве до 3% от строганого веса. Норма содержания жира в коже нубук 3—7%. Для получения полной на ощупь кожи нубук следует дозировку жира рассчитывать на среднее количество его в коже, равное 6—6,5%. При выработке цветной кожи нубук обязателен глубокий прокрас.

Поэтому при крашении кислотными красителями необходимо добавление нашатырного спирта в количестве 1% от строганого веса. В конце крашения желательно добавление органической кис-

лоты в количестве 2% от строганого веса для закрепления красителя. После второй сушки полуфабрикат обрезают и шлифуют. После легкого отволаживания и глажения на прессе при невысокой (30°) температуре плиты проводят шлифовку лица наждачным полотном № 200 или 240, затем следует тщательная очистка лица от пыли вручную.

При выпуске кожи нубук с натуральной окраской после очистки лица от пыли протирают его смесью талька с углекислой магнезией (1 : 6) или (что хуже) одним тальком [1].

ВЫРАБОТКА КОЖИ ВЕЛЮР

На велюр разрешается отделять опоек, выросток, полукожник, шевро, хромовую козлину и шеврет. Хорошие результаты получены при выделке на велюр хромовых свиных кож. ГОСТ 338 к порокам 3-го класса для этих кож относит неровный или высокий ворс, а к порокам 4-го класса — мохнатый ворс. Неровным называется ворс с ясно видимой различной длиной на разных участках кожи. Мохнатый ворс характеризуется рыхлостью с редкими и неравномерно расположенными ворсинками. Существенно для хорошего качества кожи велюр наличие глубокого тона окраски и полноты кожи на ощупь.

На велюр отделяют полуфабрикат с глубокими лицевыми пороками, такими, как царапины, ломины, оспины, прелины, сильно стянутое лицо. При подборе полуфабриката необходимо считаться с полнотой получаемой из него кожи, а также учитывать, что нормы химического состава для этого вида кож по ГОСТ одинаковы с нормами для кож с естественным лицом. Показатель предела прочности при растяжении для опойка и шеврета одинаков с показателем для кожи с естественным лицом; для выростка и полукожника — ниже на 10%, а для шевро — на 16%. Последнее необходимо учитывать при строгании и шлифовании.

Для получения хорошего качества отделки необходим тщательный подбор партий полуфабриката по размеру площади. Подбор партий производится после дубления.

Отобранный для переработки на велюр полуфабрикат после строгания полезно дополнительно поддубить сильно основным хромовым соком, что дает более мягкую и полную кожу. После нейтрализации проводятся жирование, причем, как и при получении кожи нубук, желательно присутствие в жирующей смеси яичного желтка. После сушки жированного полуфабриката его шлифуют по бахтарме наждачным полотном — сначала № 200, затем № 240. Первое шлифование проводится вдоль по хребту и от середины к краям. Вес полуфабриката после шлифования служит для расчета материалов. Шлифованный полуфабрикат размачивают в воде с добавлением нашатырного спирта (1%). Для получения глубокого тона окраски применяют ледяное крашение или крашение кислотными и основными красителями.

Перера

Крашение втор... Сначала пров... красителями. При... в конце к... для получ... красильную ван... жиро... вторичное жир... Далее следу... машине. Пос... барабане с де... мах.

Велюр, окра... проводя быстро... фактистой пов... щеткой. Отделка за... жидкого раство... соответствующе... гладкой сторон... нелью.

Описанный опойка, вырост... лины и овчин... влажном сост... живного матер...

Можно к... при соответс... ния [2, 3].

ВВ

Нанесен... кож. Такая... порок 3-го... Испытание... вчетверо. И... с искусстве... лицом. Но... опойка, вы... показателя... ниже на 0... Иску... мяную сто... молееди... царапина... полуфабр...

Крашение вторым способом производится следующим образом. Сначала прокрашивают полуфабрикат насквозь кислотными красителями. При этом обязательно закрепление красителя добавлением в конце крашения муравьиной кислоты (3,4% от сухого веса) для получения более стойкого ворса. Затем добавляют в красильную ванну растительные таниды и после обработки и обточки кож на козлах проводят крашение основными красителями и вторичное жирование.

Далее следуют сушка, отволаживание и обработка на тянущей машине. После этого полуфабрикат для поднятия ворса валяют в барабане с деревянными шарами, обитыми кожей, и сушат на рамах.

Велюр, окрашенный в черный цвет, после сушки опаливают, проводя быстро пламенем газовой или бензиновой горелки над бархатистой поверхностью полуфабриката, предварительно подняв ворс щеткой.

Отделка заканчивается нанесением на кожу пульверизацией жидкого раствора цапонлака с добавлением льняного масла и соответствующего пигмента, подсушкой и глажением утюгом по гладкой стороне кожи на подкладке из войлока, покрытой фланелью.

Описанный метод дает хорошие результаты при отделке опойка, выростка и полукожника. Для получения велюра из козлины и овчины после строжки необходимо шлифование кож во влажном состоянии с применением специально подобранного абразивного материала.

Можно крашение проводить немедленно после нейтрализации при соответствующем подборе красителей и режиме крашения [2, 3].

ВЫРАБОТКА КОЖИ С ИСКУССТВЕННЫМ ЛИЦОМ

Нанесение искусственного лица допускается для всех видов кож. Такая отделка применяется для кож с местной ломкостью (порок 3-го класса) и общей ломкостью лица (порок 4-го класса). Испытание на ломкость лица производится при складывании кожи вчетверо. Показатели химического состава и удлинения кожи с искусственным лицом те же, что и для кож с естественным лицом. Норма предела прочности на растяжение по партии: для опойка, выростка, полукожника и яловки на 0,2—0,25 кг/мм² ниже показателя для кожи с естественным лицом, для свиных кож — ниже на 0,1 кг/мм², для конины, шевро и шеврета — одинакова.

Искусственное лицо наносят как на лицевую, так и на бахтармянную сторону полуфабриката, пораженного пороками: прелинами, молеединами, молочными полосами, воротистостью, стяжкой лица, царапинами и ссадинами. После второй сушки на рамах и обрезки полуфабрикат шлифуют с обеих сторон, причем сторону, на кото-

рую наносят лицо, шлифуют наждачным полотном № 200. После тщательной очистки от пыли поверхность, на которую будет наноситься лицо, промывают, в зависимости от природы наносимого покрытия, спиртом или раствором аммиака. Далее в несколько приемов (3—4 раза) наносят грунт. По нанесении последнего грунта производят нарезку или глажение, затем наносят лак.

Ниже приведены виды применяемых грунтов и соответствующих лаков:

Грунт	Лак
Нитроцеллюлозная краска	Нитроцеллюлозная краска
Казеиновая паста	Казеиновая аппретура
Каучуковый клей	
Желатина и гуммитрагант	
Битум и мездровый клей	
Водные эмульсии нитроэмалей и нитролаков	Водная эмульсия нитроэмали
Казеин и акриловые смолы	Казеин и акриловые смолы

Основной причиной ломкости искусственного лица является неправильное соотношение в грунте и лаке пленкообразователя и пластификатора.

ПЕРЕРАБОТКА СПИЛКА

Правильное использование спилка значительно увеличивает ресурсы кожи.

Количество получаемого спилка зависит от толщины пускаемого в переработку сырья, толщины готовой кожи и выхода по толщине кожи от голя; оно может достигать до 23 % от веса голя.

Спилки, в зависимости от вида сырья и толщины, могут быть переработаны на верх для тяжелой обуви (толщина в любой точке не ниже 1,2 мм), на верх сандалий (не ниже 1,0 мм). Для переработки на верх обуви площадь спилка должна быть не менее 25 дм². Куски с меньшей площадью перерабатывают на подкладку для обуви (толщина 0,3—1,5 мм).

Предел прочности при растяжении спилка для верха обуви не менее 1,5 кг/мм², для подкладки — не менее 0,7 кг/мм² при растительном дублении и не менее 1,4 кг/мм² при хромовом дублении.

Переработка спилка начинается с сортировки и обрезки тонких краев. Количество обрезки, которую перерабатывают на клей, достигает в среднем до 10 %.

При переработке спилка растительным или комбинированным дублением проводят дополнительное зольение (до 3 суток). После зольения следуют дальнейшие операции методики выделки юфти. Дозировка жира с расчетом на содержание его в готовом спилке — от 4 до 25 %, в зависимости от назначения спилка: на верх

— 4%, на санда
— 18—25%.
Вместо тяжки на
фабриката в бара
искусственное л
При применении
быть исключе
Операции ан
кожи с замен
барабане. Оконча
венного лица. На
Для свиного сп
ного диаметра, п
смоли с кожевенно

2. ПЕ

Наиболее це
ного производс
зована для при
ности — чистозол
изготавливается п
валенки; шерст
бивки различны
изделия и суки
остальные вид
строительных

В кожеве
ненной. Напр
получаемой п
избежание сн
ее очистка. П
не должна т
намазной.

Очистка
жидкостном
ляной кисл
7 мин. в во
промывки
с приспособ
с лопастью
с отверст
Производ
«Дельта»

обуви — 4%, на сандальную юфть — 8—12%, на верх тяжелой обуви — 18—25%.

Вместо тяжки на машине применяют валяние отволоженного полуфабриката в барабане. После сушки на рамах на спилки наносят искусственное лицо (см. стр. 648).

При применении хромового дубления дополнительное зольное может быть исключено, кроме случая переработки спилки на велюровой коже с заменой обработки на тянущей машине валянием в барабане. Окончательная отделка сводится к нанесению искусственного лица. На велюр спилки перерабатываются аналогично описанному выше.

Для свиного спилка, ввиду наличия сквозных отверстий большого диаметра, применяется нанесение покрытия из эластичной смолы с кожаной пылью.

2. ПЕРЕРАБОТКА ШЕРСТИ И ЩЕТИНЫ

ПЕРЕРАБОТКА ЗАВОДСКОЙ ШЕРСТИ

Наиболее ценной шерстью [4], получаемой как отход кожевенного производства, является овечья, которая может быть использована для приготовления валяных изделий. Следующая по ценности — чистозольная шерсть крупного рогатого скота, из которой изготавливается пряжа для ковров и, в смеси с овечьей шерстью, валенки; шерсть оленя, применяется главным образом для набивки различных изделий; шерсть верблюжья — в трикотажных изделиях и сукнах. Намазная шерсть крупного рогатого скота и остальные виды шерсти могут быть использованы только для строительных войлоков.

В кожевенном производстве шерсть получается очень загрязненной. Например, содержание сухой чистой шерсти в шерсти, получаемой после шерстосгонных машин, не превышает 30%. Во избежание снижения качества этой шерсти обязательна скорейшая ее очистка. Продолжительность лежания шерсти с момента сгонки не должна превышать 8 час. для зольной шерсти и 1 часа для намазной.

Очистка шерсти достигается промывкой ее при большом жидкостном коэффициенте (20) с добавлением в воду 1,5—3% соляной кислоты (30%-ной). Порядок мойки: 10 мин. в чистой воде, 7 мин. в воде с добавлением кислоты, 10 мин. в чистой воде. Для промывки применяют шерстомойки, железные или деревянные чаши с приспособлением для разрыхления шерсти, состоящим из вала с лопастями или изогнутых зубьев. Чаша снабжена ложным дном с отверстиями в 2—3 мм, через которые проваливается грязь. Производительность изготавливаемых в СССР шерстомоек III-1 и «Дельта» — 15—40 кг шерсти в час (считая на сухую шерсть).

После промывки шерсть отжимают на центрифуге до влажности 40—50%, затем сушат в специальных сушилках при 60°. Основное требование при закладывании шерсти в сушилку — чтобы высота слоя рыхло наложенной шерсти не превышала 120 мм. Продолжительность сушки — около 1 часа.

Хорошие результаты дает сушка шерсти во взвешенном состоянии в токе горячего воздуха — сушилка «Вихрь» инж. П. В. Яв-шица.

Перед упаковкой шерсть должна быть выдержана в сухом помещении в бункерах в течение 2 суток для равномерного распределения влаги.

ПЕРЕРАБОТКА ЩЕТИНЫ

По строению щетина [4] напоминает волос; основное ее отличие — расщепление наружного конца стержня на несколько отростков; эта расщепленная часть носит название флажка; наличием этой части определяется ценность щетины для изготовления малярных кистей, так как отростки на конце щетины способствуют удержанию краски кистью; мягкость и гибкость отростков исключают царапание поверхности, на которую наносится краска.

Различают щетину хребтовую и боковую. Хребтовая щетина — длинная, твердая и упругая, с большой расщепленностью конца. Щетина боковая — короткая, мягкая, с меньшей расщепленностью. Из хребтовой щетины изготавливают щетки для различных отраслей промышленности, из боковой — щетки и кисти для хозяйственных нужд, а также малярные кисти.

Съемка щетины производится: 1) машинками конструкции Лучина и конструкции Колесникова; 2) намазью. При выдергивании обязательно сохранение луковицы. Выдернутую щетину укладывают в ящики, разделенные продольными перегородками на отделения различной ширины с сетчатым дном. Щетину кладут в отделение, ширина которого соответствует длине щетины, луковицей к луковице. Оставшаяся невыдернутой менее ценная щетина удаляется после намази (комовая щетина).

Щетину, полученную выдергиванием, непосредственно после съемки направляют в сушку. Комовую щетину промывают в ящиках или непосредственно в моечных барках.

Сушку щетины производят при 50—60°, причем в сушилку щетина поступает в специальных сетчатых ящиках. При сушке необходимо принять меры, чтобы щетина не путалась; это может произойти при встряхивании ящиков во время перемещения.

За сушкой следует отлежка в течение суток, после которой щетину связывают в пучки весом от 200 до 300 г. При связывании надо следить, чтобы щетина была правильно уложена, т. е. луковица к луковице, а длина отдельных волокон в пучке была одинакова.

Мездру [4], спилка
лапки, не и
столлярный
и столярный
специализированном
эти отходы до
производится изв
сушилка
равнанных сушилка
та, так как ме
и затрат труда
и мездры мо
и в мездры мо
к снижению
Консервировани
высотой 8—10 см
или посыпание
Отходы, ст
обработ
извест.

Первой опера
является измельче
ния проводится до
получения клея в
вестковом молоке
требует значитель
ную аппаратуру,
Лучше для это
движется в гори
шивается. Срок
применять в ме

После доп
Мездра, поступ
В присутствии
количества, п
тому, циклиза
и температура
кислотой. По
водой при ча
пает в варку
тканью, под

При вар
остатка. Вар
фракционной
мездры с во
85°, третья

3. ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ

ПЕРЕРАБОТКА МЕЗДРЫ

Мездру [4], спилковую обрезь, опойковые и выростковые головки и лапки, не идущие на выделку кожи, перерабатывают на желатину и столярный клей. Если переработка производится на специализированном предприятии, удаленном от кожевенного завода, эти отходы должны быть законсервированы. Консервирование производится известью или сушкой в ленточно-сетчатых или барабанных сушилках. Воздушная сушка требует значительной площади, так как мездра должна раскладываться слоем не выше 7 см, и затрат труда на переворачивание. При несоблюдении этих условий в мездре могут возникнуть гнилостные процессы, которые приведут к снижению ее качества.

Консервирование известью выполняется заливкой слоя мездры высотой 8—10 см густым известковым раствором удельного веса 1,07 или посыпанием такого слоя сухой гашеной известью — пушонкой. Отходы, снятые со шкуры до зольного процесса, предварительно обрабатывают 3 часа в чане, содержащем 5%-ную суспензию извести.

Первой операцией в производстве желатины и клея является измельчение отходов на мездорезках. После измельчения проводится дополнительное зольение, которое обязательно для получения клея высокой вязкости. Зольение в чанах на чистом известковом молоке, широко распространенное в производстве клея, требует значительного времени: до 30—40 дней. Применяя подвижную аппаратуру, можно значительно сократить срок обработки. Лучше для этого применять мездромойки, в которых жидкость движется в горизонтальном направлении и мездра хорошо перемещивается. Срок обработки может быть сокращен до 2 суток, если применять в мездромойках едкий натр в концентрации 30 г/л.

После дополнительного зольения проводится нейтрализация. Мездра, поступающая для варки, должна быть нейтральной. В присутствии кислоты или щелочи, хотя бы и в очень небольших количествах, происходит гидролиз глутина до желатоз и, помимо, циклизация цепей. В результате понижаются вязкость клея и температура застудневания. Нейтрализацию производят соляной кислотой. После нейтрализации следует длительная промывка водой при частых сменах воды. Нейтрализованная мездра поступает в варку в деревянных чанах с ложным дном, покрытым тканью, под которым расположены змеевики для нагревания.

При варке получают бульон с содержанием 4—8% сухого остатка. Варку ведут фракционно или последовательно. В случае фракционной варки первая фракция получается при нагревании мездры с водой до температуры 70°, вторая — при нагревании до 85°, третья — до кипения. Первая фракция дает высоковязкий

клея. Количество воды берут с таким расчетом, чтобы концентрация сухих веществ составляла 4—6%.

При варке сало, содержащееся в мездре, плавится, всплывает на поверхность, откуда его собирают черпаком. При последовательной варке свежую мездру заливают бульоном, прошедшим через несколько чанов при постоянно понижающейся температуре. Метод этот хуже фракционного, так как конечный продукт содержит значительное количество желатоз.

При фракционной варке соединяют бульон одинаковых фракций и прибавляют в смесь целлюлозу для поглощения взвешенных веществ, после чего бульоны фильтруются на фильтрпрессе. При отстаивании бульонов большую опасность представляет возможность бактериального процесса. Для предупреждения его к бульонам добавляют сернокислый цинк или какой-нибудь другой антисептик, не осаждающий глютин.

Хорошие результаты дает кремнефтористый натрий. Прибавление антисептика хотя и понижает интенсивность развития бактерий, но полностью уничтожить их не может, поэтому при всех перечисленных операциях следует соблюдать чистоту.

Фильтрованный бульон при выработке желатины отбеливают сернистой кислотой с добавлением небольшого количества цинковой пыли или гидросульфитом, после чего разливают в алюминиевые ящики и охлаждают.

При выработке клея бульон уваривают в вакуум-аппаратах до концентрации сухого остатка 25—30%, отбеливают тем же способом, как и для желатины, и также разливают в ящики для охлаждения.

После того как содержимое ящиков превратится в студень (галерту), его вынимают и разрезают на плитки, которые раскладывают на рамах с сетками из бечевки или алюминиевой проволоки. Рамы помещают на вагонетки, которые загружают в сушильные камеры.

Сушка клея связана с большими трудностями. Она проводится по принципу противотока. Воздух, омывающий только что поступившие плитки, должен иметь относительную влажность не выше 75% и температуру 25—28°, иначе плитки размягчаются и клей протекает через сетку. Температура поступающего на почти сухие плитки воздуха должна быть не выше 40°. Поддерживать указанный режим относительной влажности очень трудно, особенно в летние грозовые дни. Велика также опасность развития бактерий и плесени. Поэтому чистота в сушилках имеет большое значение для работы. Чтобы выдержать требуемый режим сушки, приходится вводить в сушилку очень большое количество чистого воздуха, что связано с повышенным расходом тепла.

Сухой клей сортируют и упаковывают в мешки.

Производство клея по описанному методу требует большого количества оборудования и связано со значительным расходом

и тепла. На 1 кг
Выход клея из ра
ручном и машинн

С тяжелых шкур к
С опойка и вырост
С конины . . .
С овчины и козли
Обрезь спилковая
крупного рога
свинная . . .

Ценным продук
является мездровое
0,16—0,3%.

Большой расхо
искать методы, п
центрацией сухого

К таким мето
Метод оса
бульону с конце
центрированный
твора 1,24) в об

Глутин и ж
ного раствора
40—50% сухого
ван несколько р
аммония до пе
быть легко вы

К недоста
в клее сернок
клей в некото
аммония мож
лодной воды
вания. Однак
веществ.

Метод
на применен
поступает о
сухого оста
условии хор

Метод
с водяной

воды и тепла. На 1 кг сухого клея требуется 20—30 л воды и 10—11 кг пара.

Выход клея из различных видов мездры с влажностью 75% при ручном и машинном способах следующий:

	Ручной способ	Машинный способ
С тяжелых шкур крупного рогатого скота . . .	11	7
С опойка и выростка	11	7
С конины	10	6
С овчины и козлины	6	4
Обрезь спилковая:		
крупного рогатого скота	—	13
свиная	—	12

Ценным продуктом для выработки мыла и жирования кожи является мездровое сало. Выход сала от веса мездры составляет 0,16—0,3%.

Большой расход тепла в процессе уваривания бульона заставил искать методы, позволяющие получать галерту с высокой концентрацией сухого остатка (без упаривания).

К таким методам относятся следующие.

Метод осаждения. По этому методу к полученному бульону с концентрацией 5—7% сухих веществ добавляют концентрированный раствор сернокислого аммония (уд. вес раствора 1,24) в объеме, равном половине объема бульона.

Глутин и желатозы выпадают в осадок, отделяются от маточного раствора и переплавляются в галерту с содержанием 40—50% сухого остатка. Маточный раствор может быть использован несколько раз после доведения содержания в нем сернокислого аммония до первоначальной величины. Полученная галерта может быть легко высушена.

К недостаткам данного способа относится большое содержание в клее сернокислого аммония, что не позволяет применять этот клей в некоторых производствах. Удалить избыток сернокислого аммония можно путем обработки клея несколькими порциями хлорной воды перед приготовлением клеевого раствора для склеивания. Однако этот способ связан с некоторой потерей клеящих веществ.

Метод варки под давлением (УКРНИКП) основан на применении автоклава с давлением до 2 ат. Мездра на варку поступает отжатая. Галерта получается с содержанием 30—35% сухого остатка. Метод дает удовлетворительные результаты при условии хорошо нейтрализованной мездры.

Метод МТИЛП состоит в варке отжатой мездры в котле с водяной рубашкой, нагреваемой до 100°. При этом из мездры

получается около 6,5% клея в галерте с содержанием 25—30% сухих веществ. Остаток мездры варят до получения жидкого бульона, из которого клей выделяют методом осаждения.

Клей расценивается в зависимости от вязкости, которая определяется в вискозиметре Энглера. В числовом значении полученный показатель представляет отношение времени вытекания из вискозиметра при 50° раствора клея с содержанием 17,75% сухих веществ ко времени вытекания равного объема воды.

В зависимости от вязкости различают следующие сорта клея:

	Вязкость не менее
Экстра	6
Высший сорт	5
I сорт	4
II "	3
III "	2

В процессе варки клея только часть жира, содержащегося в мездре, всплывает на поверхность и может быть собрана; значительная его часть остается в нерастворившемся остатке, называемом шкварой. Из шквары большая часть жира может быть извлечена путем кипячения с водой, к которой добавлена серная кислота в количестве 2% от веса шквары, или путем омыливания щелочами (каустическая сода или смесь гашеной извести с содой) в количестве около 0,7% от веса шквары, считая на ОН-ионы.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРАСНОДУБНОЙ И ХРОМОВОЙ СТРУЖКИ И ОБРЕЗИ

Наиболее целесообразно использование этих отходов в качестве наполнителей при производстве заменителей кожи для низа обуви (пласткожа). Однако количество получающихся отходов не может быть полностью использовано в производстве заменителей кожи.

Они могут быть также переработаны на клей. Для этого отходы должны быть раздублены обработкой растворами — щелочными NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или кислыми H_2SO_4 . После раздубливания и нейтрализации ведется обычная варка. Клей получается с низкой вязкостью.

Большой интерес представляет использование белков зольных жидкостей. Доц. Н. А. Орешковым разработан метод выделения этих белков из отстоенной зольной жидкости. Получающиеся белки могут быть использованы для замены казеина при изготовлении пластических масс (галалит).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Шапиро, Отделка брачного сырья, Сборник по обмену опытом, Росорткожстрой, 1936.
2. А. Е. Шапиро, Выработка черного велюра из опойка, «Кожевенно-обувная промышленность», № 1, 1935, стр. 46.
3. Обмен опытом, «Кожевенная промышленность», № 9, Гизлегпром, 1951, стр. 26.
4. Л. Хаскин, Отходы кожевенного производства, Гизлегпром, 1947.

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИК ВЫДЕЛКИ КОЖИ

1. СОДЕРЖАНИЕ МЕТОДИКИ

Рецепт выделки какого-либо вида кожи, или, иначе, методика выделки, складывается из перечня операций в порядке их последовательности с указанием их режима. Под режимом в данном случае понимается тип аппарата или машины для данной операции, приемы ее выполнения и параметры.

К параметрам операции относятся: жидкостный коэффициент, концентрация реагентов, температура, продолжительность, механические воздействия. Режимы отдельных операций, входящих в рецепт выделки, подбираются так, чтобы кожа, полученная в результате их выполнения, обладала комплексом определенных свойств.

В капиталистических странах рецепт выделки чаще всего является достоянием лица, осуществляющего технологическое руководство в цехе, реже — достоянием фирмы.

Фирма, владеющая рецептом, выпускает кожу, обладающую некоторыми особенностями как в отношении свойств, так и использования их при раскрое, отличающими ее от кож того же вида, выпускаемых другими фирмами. Благодаря этим особенностям в результате торговой деятельности фирмы ее товар находит определенный круг потребителей. Для этого круга потребителей постоянство товара по органолептическим признакам, а в некоторых редких случаях по показателям лабораторных испытаний является критерием качества.

Даже незначительное отклонение в органолептических свойствах товара может вызвать со стороны покупателя отказ от его приемки или, в лучшем случае, требование скидки с обусловленной цены.

Такое положение заставляет, с одной стороны, тщательно оберегать рецепт от использования его другими, с другой стороны, сохранять его по возможности неизменным. Отсюда только в редких случаях можно встретить в заграничной специальной литературе полный рецепт выделки. Обычно ограничиваются описанием операций для того или иного вида кожи. Стремление сохранить

2. СВЯЗ

В любой связи между собой можно изменить режим существующих свойства кож, что вызывает изменение качества кож.

Поэтому и работа на связи между собой.

Выше описано, что кожа является механической средой.

Механические свойства кожи, ра-

рецепт неизменным вызывает крайне медленную рационализацию основных процессов кожевенного производства зарубежных стран.

В СССР рецепты (методики) выделки разрабатываются главными управлениями кожевенной промышленности министерств легкой промышленности СССР и союзных республик.

После рассмотрения в техническом управлении Министерства легкой промышленности СССР с привлечением крупнейших специалистов в области данного вида кожи методика утверждается Министром легкой промышленности СССР или его заместителем.

К разработке рецептов привлекаются широкие круги инженерно-технических работников. Рецепты выделки доступны для каждого работника кожевенного производства.

При разработке методик используют все достижения теории и практики кожевенного производства как в СССР, так и за рубежом.

Основная установка при этом — максимально возможное уменьшение трудовых и материальных затрат при достижении высокого качества кожи. С такой системой работы при создании рецептур связан непрерывный прогресс производства.

Методикой определяется, с одной стороны, тип выпускаемой кожи, т. е. ее товароведческая характеристика, с другой, экономика производства: расход сырья и материалов, оборачиваемость оборотных средств в технологическом процессе, потребность в рабочих, расход пара и электроэнергии, величина амортизации (поскольку от методики зависят: кубатура здания, число и тип аппаратов и машин), размеры капиталовложений при строительстве предприятия.

2. СВЯЗЬ МЕЖДУ ОТДЕЛЬНЫМИ ПРОЦЕССАМИ ПРОИЗВОДСТВА

В любой методике выделки кожи режимы операций тесно связаны между собой. Только в очень редких случаях можно изменить режим какой-либо операции, не меняя режимов предшествующих и последующих операций и сохранив неизменными свойства кожи. В подавляющем большинстве случаев это вызывает изменение товароведческих характеристик, а следовательно, и качества кожи.

Поэтому успешное применение какой-либо методики выделки и работа над ее дальнейшей рационализацией требуют понимания связи между отдельными операциями и их режимами.

Выше было указано, что характерной особенностью технологии кожи является влияние на свойства фабриката (кожи) химических и механических воздействий.

Механические воздействия изменяют микроструктуру дермы шкуры, разделяя большие структурные элементы на меньшие,

меняя угол сплетения, извитость структурных элементов, расстояние между структурными элементами, что определяет физические свойства кожи.

В одних случаях механические воздействия являются целью операции, например при обработке полуфабриката на тянущей машине, прокатке на катке, мятье в мялке или валянии в барабане. В других случаях механические воздействия могут возникать в силу конструкции машины или аппарата в операции, цель которой совершенно иная. Так, при мездрении, сгонке волоса, чистке лица, строгании происходит растяжение полуфабриката, при лощении и нарезке лица — уплотнение. В этих случаях механические воздействия даже нежелательны, но они неизбежны из-за конструкции машины.

Следует всегда помнить, что и в аппаратах полуфабрикат испытывает в той или иной степени механическое воздействие. Даже в соковом ходу при обработке взавес происходит небольшое растяжение топографических участков полуфабриката, прилегающих к шесту. Так называемая подвижная аппаратура оказывает на полуфабрикат еще большее механическое воздействие, которое приводит к разделению структурных элементов. Степень этого воздействия зависит от жидкостного коэффициента, конструкции аппарата и скорости вращения. Учет механических воздействий при анализе методики существенно необходим.

Операции, в основе которых лежат химические и физико-химические процессы, с одной стороны, вызывают изменение микроструктуры, а с другой стороны, полуфабрикат в зависимости от режима этих операций приобретает в той или иной степени упругость и упругое последствие. Изменение микроструктуры, достигаемое в этих операциях, существенно влияет на режим механических операций, оказывающих аналогичное действие на микроструктуру. Простейшим примером может служить производство сыромяти. Сыромять, как известно, представляет собой кожу, в которой структурные элементы разделены в результате механической обработки кожи — мятья. Сыромять, получаемая сострагиванием сосочкового слоя шкуры (при этом удаляется волос и эпидермис), требует мятья в продолжение 24 час. В этом случае структурные элементы сыромяти разделяются исключительно в результате механического воздействия. Для сыромяти хлебной, при выработке которой дерма испытывает разделяющее действие хлебных квасов, срок обработки в мялках сокращается до 8 час. Для солевой сыромяти, в которой структурные элементы под действием концентрированного раствора сернокислого аммония очень сильно разделяются, мялка вообще не нужна, и мятье может быть осуществлено валянием в барабане.

Та или иная степень упругости и упругого последствия полуфабриката, получаемых в химических или физико-химических операциях, оказывает существенное влияние на эффект механических

Связь между
Чем м
эффект
на полуфа
состояни
угол
стиран
для подо
голя, пр
же обеззо
В операциях,
воздействия, полу
в ряде случ
подготовкой
его вл
подвжали
Степень упр
значен
1) ра
части (кислоты
полуфабриката
структуры
упруго
роль.

При разра
мнить, что дер
связанных мех
шению к мех
ских процесс
к отдушистос
так и при ги

Сильное
отношению
процессов,
дубление),

Появле
ствиях огр
механическ
ное механ
несколько

Теоре
чив проце
ческим п
тяжку. О
душистых
Тако
анализе

воздействий. Чем меньше степень упругости полуфабриката, тем сильнее этот эффект, и наоборот. Поэтому, если механическое воздействие на полуфабрикат нежелательно, его подают на операцию в упругом состоянии. Например, для подошвенной кожи желателен высокий угол сплетения структурных элементов, поскольку он уменьшает истирание. Поэтому по ряду рецептов на чистку лица голые для подошвы направляют обеззоленным неполностью, лицо же голые, предназначенного для мягких кож, чистят иногда полностью обеззоленным.

В операциях, целью которых является эффект механического воздействия, полуфабрикат должен иметь малую степень упругости или в ряде случаев быть пластичным. Это достигается специальной подготовкой полуфабриката, в основе которой лежит обычно изменение его влагосодержания (отволаживание перед прокаткой, тяжкой, подвяливание перед разводкой и т. п.).

Степень упругого последействия полуфабриката имеет существенное значение при пролежках. Цель пролежки может быть двоякая: 1) равномерное распределение какой-либо составной части (кислоты пикеля, влаги, жира, дубильного сока) в толще полуфабриката или кожи; 2) уменьшение нежелательных изменений структуры при механических воздействиях; в этом случае степень упругого последействия полуфабриката играет решающую роль.

При разработке режима любой операции следует всегда помнить, что дерма состоит из двух слоев: сосочкового и сетчатого, связанных между собой, но имеющих различные свойства по отношению к механическим воздействиям и влиянию физико-химических процессов. Нарушение связи между этими слоями приводит к отдушистости кожи. Это может произойти как при механическом, так и при гидролитическом или бактериальном воздействиях.

Сильное сокращение линейных размеров сетчатого слоя по отношению к размеру сосочкового (или наоборот) под действием процессов, вызывающих набухание или обезвоживание (сушка, дубление), приводит к стяжке лица.

Появление отдушистости при сильных механических воздействиях ограничивает возможность замены химических операций механическими; кроме того, в тех случаях, когда требуется усиленное механическое воздействие, приходится повторять операцию несколько раз с более или менее длительными перерывами.

Теоретически возможно в производстве мягкой кожи, исключив процесс зольения и мягчения, получить кожу по органолептическим показателям обычного типа, применяя более усиленную тяжку. Однако при этих условиях должно возрасти количество отдушистых кож в партии.

Таковы общие положения, которые надо иметь в виду при анализе рецепта выделки.

Для успешного использования в практике этих положений необходимо для каждой операции иметь количественные характеристики режима по следующим показателям: упругость и упругое последствие полуфабриката, поступающего на данную операцию, и величина силы, вызывающей деформацию полуфабриката при заданных параметрах операции. Однако пока таких данных не накоплено. Поэтому при анализе методики приходится ограничиться соображениями, основанными на качественных представлениях.

Приведем пример. В методику выделки хромового выростка внесено следующее изменение: продолжительность зольного обжора с 12 час. изменена на 5 час., температура — с 18 на 30°; остальные операции проводятся по старой методике. Выясним, отразится ли это на свойствах кожи и в случае изменения этих свойств, какие коррективы необходимо внести в методику, чтобы свойства кожи не изменялись. Ближайшие, предшествующие золению операции: пролежка намазанного полуфабриката и сгонка волоса на машине; ближайшие последующие операции: мездрение, чистка лица, промывка в баркасе в течение 20—25 мин. и вторая чистка лица.

Допустим, что время зольного обжора при 30° практически подобрано так, что степень разделения полуфабриката и омыления природного жира получается той же, что и при зольном обжоре, проводимом в течение 18 час. при 18°.

Полуфабрикат, поступающий в обоих случаях после зольного обжора в мездрение, качественно может быть охарактеризован следующим образом: зольный обжор при 18° (полуфабрикат № 1) вызывает большую упругость и большое упругое последствие; зольный обжор при 30° (полуфабрикат № 2) вызывает меньшую упругость полуфабриката и малое упругое последствие.

При мездрении и чистке лица полуфабрикат получает растяжение вдоль хребта, причем полуфабрикат № 1 растягивается меньше, чем полуфабрикат № 2. Следовательно, кожа № 2 будет менее тягуча в продольном направлении и с меньшей толщиной; гриф ее будет хуже, а площадь больше. Компенсировать большее растяжение в операциях мездрения и чистки лица можно при введении пролежек на воде после мездрения и первой чистки лица. Продолжительность пролежки необходимо найти опытным путем.

3. УСТАНОВИВШИЙСЯ ХОД ПРОЦЕССА

При анализе методики должен быть также выяснен вопрос об одинаковости параметров обрабатываемой жидкости для каждой партии полуфабриката. Выработка каждой партии кож со стандартными свойствами требует, в первую очередь, получения в каждой операции такого же полуфабриката (с учетом характера сырья); для этого необходимо постоянство параметров обрабатываемой жидкости для каждой партии полуфабриката. Концентрация составных частей этой жидкости, жидкостный коэффициент

Установившаяся температура должны бы
каждого качества.
Это условие свежая п
готовляется партии испол
работки партии передается в
или передается в
Такая система рабо
стороны: при сливании
использования сил
извести, дубильно
железного производс
использованной жид
расходованное коли
зательной обработки
с подкреплением.
В первом случае
фабриката практиче
как количество
на составление обр
очень большое числ
ный переходящий о
Во втором слу
няться частному от
ных партий количе
обрабатываемой ж
нялись до слива
Однако посто
тываемой жидко
в первом случае
составные части
частей материала
с многократным
ваются продукт
постоянно от па
Поэтому посто
стеме достигает
обрабатывающ
Это обстоя
случае только
рен в стандар
рации, и в ст
после некотор
ными результ
творительные
системы подк
системе пос
при золении

и температура должны быть постоянны для каждой партии сырья одинакового качества.

Это условие соблюдается полностью, если для каждой партии готовится свежая порция обрабатываемой жидкости, а после обработки партии использованная жидкость сливается в канализацию или передается в производство другого вида фабриката.

Такая система работы не всегда приемлема с экономической стороны: при сливании жидкости в канализацию после однократного использования сильно возрастает расход материала (например извести, дубильного экстракта и т. п.). Поэтому в практике кожевенного производства задача решается либо путем добавления к использованной жидкости порции материала, компенсирующей израсходованное количество (подкрепление), либо путем последовательной обработки нескольких партий без подкрепления или с подкреплением.

В первом случае расход материала на обработку партии полуфабриката практически равен расходу материала на подкрепление, так как количество материала, первоначально израсходованное на составление обрабатываемой жидкости, распределяется на очень большое число партий и должно учитываться как постоянный переходящий остаток производства.

Во втором случае расход материала на партию будет равняться частному от деления на число последовательно обработанных партий количества материала, истраченного на приготовление обрабатываемой жидкости (плюс подкрепления, если они применялись до слива жидкости в канализацию).

Однако постоянства концентрации составных частей обрабатываемой жидкости можно ожидать только во втором случае; в первом случае в процессе работы в ней могут появляться новые составные части или может накапливаться одна из составных частей материала. Так, например, при однократной системе зольения с многократным использованием зольной жидкости в ней накапливаются продукты распада белков; при дублении в жидкости постоянно от партии к партии возрастает содержание таннидов. Поэтому постоянство воздействия на каждую партию при этой системе достигается только после значительного периода действия обрабатываемой жидкости.

Это обстоятельство очень осложняет работу. Технолог в этом случае только после длительного периода работы может быть уверен в стандартности полуфабриката, выходящего из данной операции, и в стандартности получаемой кожи. Нередки случаи, когда после некоторого периода проведения операции с удовлетворительными результатами неожиданно начинают получаться неудовлетворительные результаты. Однако иногда при применении системы подкрепления качество кожи получается лучше, чем при системе последовательного использования жидкости. Например, при зольении сырья для выделки юфти кожа получается лучшего

качества (более полная и мягкая), чем в случае применения трехчанной системы золения или системы золения по типу сокового хода.

Также лучший результат в отношении качества кожи дает система с подкреплением в случае применения дубильных материалов с малым содержанием нетаннидов (например, квебрахового экстракта).

Система с подкреплением может осуществляться двумя способами. По одному способу жидкость восполняется только в части, которая неизбежно теряется при выемке полуфабриката; при этом концентрацию основного реагента (CaO , T и т. п.) доводят до первоначальной; по другому способу после каждой партии оставляют определенную часть объема обрабатывающей жидкости, которую доводят до первоначального объема и первоначальной концентрации основного реагента; разность между первоначальным и оставляемым объемом обрабатывающей жидкости, отнесенная к первоначальному объему, означает коэффициент слива.

Коэффициент слива оказывает существенное влияние на продолжительность периода, по прошествии которого можно считать систему установившейся, т. е. оказывающей на полуфабрикат каждой партии одинаковое действие.

Количественной характеристикой изменения системы можно считать накопление некоторой составной части обрабатывающего раствора, например при золении и пикелевании — накопление белковых веществ, при дублении — нетаннидов.

Момент, когда возрастание этой составной части после обработки партии практически станет равно нулю, будет моментом установления системы.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО СОСТАВА ВЫПУСКАЕМОЙ ПРЕДПРИЯТИЕМ КОЖИ

К общим вопросам, связанным с методикой выделки, следует отнести вопрос о дозировке материалов, входящих в состав кожи (дубильные вещества, жир и др.). Для некоторых видов кож ГОСТ нормирует минимальное или максимальное содержание в них той или иной составной части. Решение вопроса о дозировке материалов сводится к установлению среднего состава выпускаемой кожи, т. е. чтобы кожа удовлетворяла требованиям ГОСТ, она должна иметь определенный средний состав, с учетом которого надо вести дозировку вводимых в нее материалов.

Как будет видно из дальнейшего изложения, средний состав кожи зависит от условий работы предприятия и не может быть одинаков для всех заводов, выпускающих данный вид кож.

На основе экспериментальных наблюдений можно принять, что изменение состава кожи выражается кривой нормального распределения. В этом случае связь между средним генеральным M_2

Определение среднего
средним выборочным
выборочными той или
выбором:

Ниже показаны
нормального распределения

Величина m —
нение, а n — числитель
ГОСТ.

Для нашего
материала $M_{в. макс}$
дартон:

Приняв ве
сдачи иметь
согласно форм
ровка должна
материала. Б
ная 0,9. Отск
ным 2 т.

Тогда ф

Неизве
вычислена
заводов и
кожи.

и средним выборочным M_v полученным при анализе значением величины той или иной составной части выразится следующим уравнением:

$$M_z - M_v = \pm a.$$

Ниже показаны пределы значений величины a для кривой нормального распределения.

Количество случаев (в %)	Значение величины a
68,3	$0 - m$
27,1	$m - 2m$
4,3	$2m - 3m$
0,3	$> 3 m$

Величина $m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$, где σ — среднее квадратическое отклонение, а n — число образцов, взятых для анализа, нормируемое ГОСТ.

Для нашего примера задана минимальная $M_{v. \text{ мин}}$ или максимальная $M_{v. \text{ макс}}$ величина составной части, нормируемая стандартом:

$$M_{v. \text{ мин}} + a = M_z; \quad (1)$$

$$M_{v. \text{ макс}} - a = M_z. \quad (2)$$

Приняв величину a равной m , мы рискуем в 31,7% случаев сдать иметь нестандартный товар. Приняв a равной $3m$, мы, согласно формуле (1), повышаем значение M_z , а так как дозировка должна быть рассчитана на величину M_z , повысится расход материала. В технике достоверной считается вероятность, равная 0,9. Отсюда можно принять с очень малым риском a равным $2m$.

Тогда формулы (1) и (2) примут следующий вид:

$$M_z = M_{v. \text{ мин}} + \frac{2\sigma}{\sqrt{n}}; \quad (3)$$

$$M_z = M_{v. \text{ макс}} - \frac{2\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (4)$$

Неизвестной для нас является величина σ . Она может быть вычислена на основе показателей анализа продукции действующих заводов или задана согласно коэффициенту изменчивости состава кожи.

Коэффициент изменчивости можно количественно выразить следующим образом:

$$v = \frac{\sigma \cdot 100}{M_2}.$$

Для промышленных товаров, очень равномерных по составу, v не превышает 5%; для товаров с хорошей равномерностью $v = 5-10\%$; для неравномерных — 10—15%; для очень неравномерных — 15—20%; величина v свыше 20% обычно не встречается.

Анализируя условия работы завода (степень однородности сырья по качеству, степень стандартности вспомогательных материалов, возможность создания стандартного режима, тщательность контроля технологических операций), можно задаться определенной величиной v .

Для вычисления на основании заданного значения величины σ надо знать величину M_2 , которая не известна. Но вместо величины M_2 можно без большой ошибки принять величину $M_{в. мин}$ или $M_{в. макс}$. Тогда

$$\sigma = \frac{v \cdot M_{в. мин}}{100},$$

или

$$\sigma = \frac{v \cdot M_{в. макс}}{100}.$$

Изложенные общие вопросы методик выделки кожи являются исходными положениями при оценке той или иной методики.

Наилучшей методикой при соответствии выпускаемой кожи требованиям ГОСТ будет являться методика, применяя которую достигается наименьший расход сырья на 100 м² кожи, наименьший расход основных и вспомогательных материалов при постоянстве параметров обрабатывающих жидкостей и наименьший коэффициент изменчивости показателей химического состава и физико-механических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успехи советских кожевников за истекшие годы показывают, что отечественная кожевенная промышленность располагает большими возможностями для дальнейшего движения вперед.

Основная задача, стоящая перед технологами в деле дальнейшего улучшения процессов кожевенного производства, — перевод производства в целом на непрерывный поток и автоматизация процессов.

Дело в том, что в настоящее время наряду с поштучной обработкой полуфабриката на машинах имеет место обработка партиями в аппаратных операциях. Наличие партионной и поштучной обработки не позволяет перевести производство в целом на непрерывный поток, ограничивая его применение отдельными участками производства, требует излишней площади для размещения полуфабриката перед машинными операциями и затрат ручного труда для подготовки партии к машинной операции. В то же время применяющиеся в кожевенном производстве машины требуют участия рабочего в течение всего времени обработки и соприкосновения его с полуфабрикатом.

Решение этой задачи, в первую очередь, связано с созданием для аппаратных операций аппарата проходного типа, в котором обработка осуществлялась бы поштучно.

Трудности в конструировании такого аппарата возникают, во-первых, из-за относительно большой длительности процессов, в особенности при переработке крупных кож, во-вторых, из-за необходимости обеспечить в проходном аппарате механическое воздействие на полуфабрикат, крайне просто осуществляемое в современных аппаратах.

При мощностях наших заводов и существующей ныне длительности процессов проходной аппарат получится значительной длины. Разделение же этого аппарата на ряд параллельно расположенных аппаратов потребует весьма сложной системы распределения полуфабриката между аппаратами для загрузки и сбора полуфабриката при выгрузке.

Отсюда поиски технологов должны быть направлены на всемерное ускорение процессов производства, в первую очередь, в процессах подготовительных операций юфти и жест-

ких кож. Теоретической основой этих поисков должно быть изучение кинетики процессов.

Осуществление механического воздействия, по идее проф. И. Б. Басса, возможно путем включения в проходной аппарат механизмов, производящих отжим и изгибание полуфабриката на определенных участках аппарата.

Должен быть изменен и характер машин, применяемых в процессах кожевенного производства: машины должны быть проходного типа с однократной загрузкой.

При решении вопроса о конструкции аппарата и создании нового типа машин автоматизация процессов производства не встретит затруднений.

Автоматический контроль и регулирование параметров режима процессов — температуры, pH, уровня жидкости, концентрации реагентов — сегодня разработан в ряде отраслей промышленности и может быть использован в кожевенном производстве.

Соединение аппаратов и машин в непрерывный поток требует для создания автоматической линии конструирования автомата, переводящего полуфабрикат из состояния, в котором он выходит из аппарата, в состояние, необходимое для дальнейшей обработки на машинах, т. е. придания полуфабрикату, беспорядочно свернутому, листообразной формы, без складок и загибов.

Рост культурного уровня и материального благосостояния трудящихся нашей страны вызывает непрерывное увеличение спроса на изящную, доброкачественную обувь и требует увеличения сырьевой базы обувного производства, расширения ассортимента выпускаемой кожи и улучшения ее внешнего вида и качества.

Увеличение сырьевой базы обувного производства может идти по двум направлениям: увеличение сырьевой базы кожевенного производства и улучшение использования кожи.

Увеличение сырьевой базы кожевенного производства связано главным образом с увеличением заготовок и освоением переработки шкур морского зверя и рыб.

Улучшение использования кожи ставит перед кожевниками задачи: повышения сортности выпускаемой кожи, обработки периферийных участков кожи способами, позволяющими использовать их на ответственные детали, улучшения свойств кожи из некоторых видов сырья и, в первую очередь, хромовых свиных кож и шеврета.

Актуальным вопросом является вопрос улучшения качества покрытий на коже, в особенности акриловых и казеиновых.

Условия, в которые поставлена научно-исследовательская работа в Советском Союзе, непрестанная забота партии и прави-

тельства о росте научных и инженерно-технических кадров, тесная связь между наукой и производством, широко развернувшееся в кожевенной промышленности стахановское движение, сплоченность коллектива работников кожевенной промышленности, руководимых партией Ленина—Сталина, — все это дает полную уверенность, что поставленные выше задачи будут успешно решены.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Автолиз 28
Адгезия 579, 585, 586
Азокрасители 559
Акриловые покрытия 593
Акриловая эмульсия 594
Аланин 88, 89, 93, 118, 125
Алкогольное число 423, 424
Ализариновые красители 568
Ализариновое масло 409, 535
Алюминиевое дубление 361, 393, 542, 543, 545
Алюминиевые квасцы 350, 380, 385, 619
Алюминия соединения 349, 542, 543
Альбумины 11, 83, 84, 85, 87
Альгоробилла 421
Амидинная связь 93
Амидный азот 125
Аминокислотный состав 88, 89, 93, 118, 125
Аммиак 93, 118
Аммонийные соли 292
Анионные комплексы хрома 320, 335, 336, 348, 355, 359, 372, 376
Аргинин 88, 89, 92, 93, 118, 125, 126
Аспарагиновая кислота 88, 89, 92, 93, 118, 125
Ауксохром 553

Б

Бадан 421, 465, 466, 467
Бактриан 61
Баланс белков 230
— таннидов 522
— хромовых солей 390
Барабан латный 237
— контейнер 239
— подвесной 238
— ХА 387
Баранье сало 405
Барда 497
Батохромия 552
Безличина 45
Белки 81, 432, 433

Белая линия 25
Береза 421, 463
Берестовый деготь 415
Бестаны 488
Бихромат калия 316, 341, 345, 384
— натрия 316, 341, 345, 348, 385
Блестящий слой 10
Боковой разрез 25
Борушистость 46
Брожение экстракта 433, 467
Бугай 57, 78, 79
Буйвол 58
Букет дубителей 527, 528
Быглость 30, 47, 250
Бычина 56, 78, 79, 538, 539
Бычок 56

В

Вазелин 413
Вазелиновое масло 413
Валин 88, 89, 93, 118, 125
Валоней 421, 423, 424, 427, 434, 473
Варан 70
Велюр 148, 646
Верблюжина 62
Верблюжонок 62
Веретенное масло 413
Взбалтывания метод 435
Влага гидратации 129, 177
— капиллярная 178
— намокания 178, 625
Влагоемкость 213
Влагомер 627
Влажность равновесная 177
Волосной мешочек 16
Волосная сумка 16
Ворвань 407, 535, 538, 545
Вороток 8, 540
Воздухопроницаемость 215
Водопроемаемость 215
Водопроницаемость 215
Водоустойчивость покрытий 591, 596
Восстановление бихромата 341, 347, 371, 372, 385
Внутренняя сфера комплекса 319, 330, 332, 335, 321, 327, 359, 368

Ванillin комплексное соед.
336, 361
Варган 500
Васетка 60
Вывивание 181
Вывиваемость 103,
55, 79, 147
Вывосток масел 402
Вывыкание масел 227,
187, 226,
Вывущая способность

Г

Галловая кислота 42
432, 434, 470
Гаммелитаннин 426,
421, 428, 43
Гамбир-катуху 429
Гематин 90
Гемлок 421, 423, 4
Гемоглобин 90
Гемоглобин 90
Гигротермическая
338
Гидратация 129, 4
Гидролиз белка 1
— солей алюминия
— — железа 350
— — хрома 323,
Гидрооксосоединен
Гипсохромный 55
Гистидин 88, 89,
Гистобактериоско
Гликоколь 88, 89
Глифталевая см
Глобин 90
Глобулины 11, 8
Глюкопротеиды
Глютаминовая к
118, 125
Глютин 115
Гнейст 281, 287
Говяжье сало
Голье 224
Гольевой вес
Гольевое веще
Гольевой поро
Горный воск
Гранатовое де
Грунт 600
Гуминообразн
460
Двоение 283
Двухванный
Деготь бер
Дегра 411,
Дезагрегаци

Внутрикомплексное соединение 322,
356, 361
Вофаган 500
Выметка 60
Вымывание 181
Выплавляемость 103, 113, 118, 262
Выросток 55, 79, 147
Высыхание масел 402
Выход 187, 226, 227, 605
Вяжущая способность 436, 457, 512

Г

Галловая кислота 420, 425, 427, 430,
432, 434, 470
Гамамелитаннин 426, 437
Гамбир 421, 428, 430, 472
Гамбир-катеху 429
Гематин 90
Гемлок 421, 423, 430, 431, 432, 472
Гемоглобин 90
Гемоцианин 90
Гигротермическая устойчивость 218,
538
Гидратация 129, 440, 625
Гидролиз белка 105
— солей алюминия 349
— — железа 350
— — хрома 323, 327, 354, 369, 376
Гидрооксосоединения 323, 325, 349
Гипсохромный 553
Гистидин 88, 89, 92, 93, 118, 125, 126
Гистобактериоскопический метод 73
Гликоколь 88, 89, 92, 93, 118, 125, 356
Глифталева смола 576
Глобин 90
Глобулины 11, 83, 84, 85, 87, 88
Глюкопротеиды 87, 89
Глютаминовая кислота 88, 89, 92, 93,
118, 125
Глютин 115
Гнейст 281, 287
Говяжье сало 405
Голье 224
Гольевой вес 305
Гольевое вещество 179, 512
Гольевой порошок 117, 435
Горный воск 414
Гранатовое дерево 427
Грунт 600
Гуминообразные вещества 432, 433,
460

Д

Двоение 283
Двухванный метод 366, 371, 384
Деготь берестовый 415, 463
Дегра 411, 417
Дезагрегация 103, 104, 105

Дезинфекция сырья 51
Дельфинья ворвань 407
Депсиды 425
Дерма 9, 11, 540
Десмотропы 494
Деформация кожи 171
Диализ дубильных растворов 439,
510
Дибутилфталат 590
Диви-диви 421, 423, 475
Дигаллоил глюкоза 437
Диоксидифенилсульфон 488
Дисазокрасители 559
Дисмутация 494
Диспергатор НФ 613
Диффузионные соки 446, 483
Диффузия растительных танинов 509
— хромовых солей 367, 381
Диффузоры 481, 482
Доброкачественность 436
Дромадер 61
Дубильные вещества 421, 422, 425,
426, 427, 428, 432
— материалы 419, 435, 449
— экстракты 419, 435
Дубитель № 3 498
Дуб 421, 423, 424, 427, 432, 434,
451, 455, 482
Дубление 224
Дубовая кислота 427, 431
Дубовый экстракт 432, 434, 452, 453,
545, 521

Е

Ель 421, 423, 424, 430, 450, 457, 460,
461, 482, 512, 520
Еловый экстракт 440, 460, 462, 536,
539

Ж

Желатина 83, 115, 420, 422, 439, 440,
496, 529
Желатозы 115
Железа соединения 350, 544, 545,
546
Железное дубление 352, 544, 545, 546
Железоаммиачные квасцы 422, 496
Жеребок 60
Жесткообразная кожа 389, 539
Жесткая кожа 154, 513, 517, 519,
521, 538, 539, 540, 543, 546
Жесткость кожи 173
Живец 540
Жидкостный коэффициент 231
Жилистость 47
Жирование 539, 614
Жировое дубление 415, 543, 544, 545
Жироподобные вещества 79, 80
Жиropот 412

З

Задуб 460
 Заличка 379, 538, 540
 Замша 148, 415, 543, 614
 Запек 48
 Засолка в расстил 33
 Засолка тузлучная 33, 35, 36
 Зачес 45
 Зернистый слой 9,
 Золение 259, 520
 — обостренное 271
 Зольник обжорный 272

И

Ива 421, 423, 424, 430, 450, 455, 456, 457
 Ивовый экстракт 440, 457
 Изгиб кожи 207
 Измельчение дубильных материалов 477, 478, 480
 Изоионная точка 355
 Изолейцин 88, 93
 Изоэлектрическая точка 355, 513
 Инициатор 403
 Иргатаны 499
 Ихтиокол 91, 114, 115
 Ихтулиновый коллаген 91

К

Казеин 590, 591
 Казеиновые покрытия 590
 Камеди 432, 433, 434, 460
 Кампеш 555
 Канегра 421, 475
 Капроновая кислота 401
 Карбонатокомплексы 337
 Карнаубский воск 412
 Касторовое масло 407
 Катеху 428, 429, 473
 Катехин 428, 429, 431
 Катионные комплексы 320, 335, 348, 355, 359, 372, 379
 Качество кожи 158
 Каштан 421, 423, 424, 427, 432, 455
 Каштановый экстракт 432, 433, 434
 Квебрахо 421, 423, 424, 429, 430, 434, 470, 532
 Квебраховый экстракт 432
 Кератин 10, 83, 87, 118
 Кератогиалин 9
 Кермек 421, 468, 469
 Китовая ворвань 407
 Киселевание 294
 Кислотность кожи 183
 Кислотные красители 558, 612
 Кислотный ализариновый сафироль А 568

Кислотный алый 560
 — бордо 561
 — голубой 561
 — желтый К 560
 — желтый светопроочный 560
 — коричневый К 562
 — прочноалый 561
 — синий К 562
 — синий 2К 562
 — сине-черный антрахиноновый С 568
 — фиолетовый 570
 — черный 564
 — — БК 564
 — — С 563
 Клей 91, 115, 432, 651
 Клещи 44
 Клупанодоновая кислота 401
 Кноперы 474
 Кнутовина 46
 Коагулянт 352, 397, 546
 Коллаген 11, 83, 84, 85, 87, 91, 118, 286, 356, 504
 Коллагеновые волокна 11, 12, 13, 16, 161
 Кожа 158
 — для верха обуви 146, 252, 274, 386, 457, 544, 546
 — — гонков 151, 539
 — — низа обуви 145, 273, 292, 509, 536, 546
 — — погонялочных ремней 151, 532, 545
 — дубленая 226
 — недубленая 225
 — мебельная 543
 — мембранная 543
 — одежно-галантерейная 152, 544
 — переплетная 543
 — подкладочная 149
 — подошвенная для винтового метода крепления 520, 527, 539
 — — — рантового метода крепления 520, 536, 539, 540, 541, 546, 547
 — стелечная 146, 543, 546
 — сыромятная 150, 225, 258, 658
 — техническая 151, 457
 — шорно-седельная 149, 457, 538, 546
 Кожеедина 48
 Козлина 64, 65, 79, 147, 386
 Комплексный ион 317, 322, 339, 342, 343
 Комплексные соединения 318, 319, 322, 324, 325, 332
 Конины 60, 146, 147,
 Консервирование шкуры 37
 Конское сало 406
 Комплектовка партии 53

Кислотное масло 40
 Кислотная укладка 86
 Кислотный слой 18
 Кислотное влагалит 45
 Кислотная 47
 Кислотная 480
 Коэффициент дуб 498, 512
 — полимеризации 586
 Краевой угол 556
 Красители 556
 Красота 49
 Крашение кожи 543, 547
 Кремнекислосое 18
 Кутукула 18

Лабазник 470,
 Лактиды 404
 Лайка 152, 393
 Лаковое покрытие
 Лактионовые с
 Ледяное краше
 Лейцин 88, 89
 Летучесть рас
 Лигнин 493, 4
 Лигносальфон
 493, 495, 4
 543
 Лизин 88, 89,
 Лизуха 46
 Лимфа 87
 Лиолевая к
 Липопротеид
 Лиственница
 462
 Лиственничн
 Лицевой сло
 Ломкость к
 Лоскут 153
 Лощение 63
 Луковица в
 Льняное ма

Маклак 47
 Макромоле
 Малетто 4
 Мангрове
 Маркость
 Марсельск
 Маскирова

Копытное масло 406
 Кордонная укладка 40
 Коринн 86
 Корковый слой 18
 Корневое влагалище 16
 Короста 45
 Корьедрилка 479, 480
 Корьерезка 480
 Коэффициент дубности 182, 487, 490, 498, 512
 — полимеризации 575
 Краевой угол 586
 Красители 556
 Краснота 49
 Крашение кожи 571, 611
 Кремнекислородное дубление 395, 465, 543, 547
 Кремневая кислота 396, 545, 546, 547
 Кутикула 18

Л

Лабазник 470, 471
 Лактиды 404
 Лайка 152, 393, 543, 544
 Лаковое покрытие 600
 Лантаноновые связи 122
 Ледающее крашение 566
 Лейцин 88, 89, 93, 118
 Летучесть растворителя 598
 Лигнин 493, 494, 495
 Лигносальфонные кислоты 447, 488, 493, 495, 496, 497, 504, 508, 511, 543
 Лизин 88, 89, 92, 93, 119, 125
 Лизуха 46
 Лимфа 87
 Линолевая кислота 401
 Липопротеиды 87, 90
 Лиственница 421, 423, 450, 460, 461, 462
 Лиственничный экстракт 462, 463
 Лицевой слой 13
 Ломкость кожи 154
 Лоскут 153
 Лощение 635
 Луковица волоса 17
 Льняное масло 408, 601

М

Маклак 47
 Макромолекула 93, 96, 97
 Малетто 421, 474
 Мангрове 423, 430, 472
 Маркость 593
 Марсельское масло 411
 Маскированные соки 349, 383, 546

Масляная кислота 401
 Межволокнистое вещество 11, 87, 260, 303
 Мездровое сало 408
 Мездра 277, 651
 Мездрение 277
 Мереистость 547
 Мерея 11, 591, 639
 Метилакрилат 595
 Метиленовый голубой 567
 Метионин 88, 118
 Микробиологический метод 72
 Микромолекула 95
 Микроструктура кожи 163
 Микрофиллярии 47
 Минеральные масла 413
 Мирецетин 465
 Миристиновая кислота 401, 421
 Миробаланы 421, 427, 475
 Многослойное дубление 532, 533
 Моделая шкура 48
 Модуль упругости кожи 197
 Молеедины 48
 Молибденовое число 423, 424
 Молочная кислота 74, 294
 Моноазокрасители 559
 Монополю мыло 411
 Монтан-воск 413
 Моржевина 46
 Мочевая кислота 74
 Мукоиды 11, 84, 85, 87, 89
 Муцины 11, 87, 434
 Мыло 411
 Мягкость кожи 539, 543, 544
 Мягчение 297, 540

Н

Навал 26, 27
 Надкожица 9
 Надрыв кожи 203
 Нажор 132, 519, 520
 Накостыш 46
 Намазь 257, 258
 Намин 389
 Наполнение 225, 487, 488, 543, 618
 Нарезка кожи 638
 Насыщенность цвета 550
 Нафталинсульфокислота 507, 508
 Нафтолсульфокислота-β 508
 Нафтольный конденсированный синтан 508
 Неблуж 68
 Нейтрализация 360, 377, 383, 528, 530, 531, 538
 Непродуб 539, 540
 Нерадол Д 499
 Нерастворимые 427, 433, 435, 445, 454, 460, 482, 498, 540

Нетаниды 432, 433, 435, 436, 438,
439, 440, 443, 444, 445, 446, 451,
454, 460, 466, 489, 516, 518, 523,
531

Нефелин 350, 395

Нигрозин водорастворимый 567

— жирорастворимый 567

— спирторастворимый 567

Нитроцеллюлозные покрытия 597

Нигросульфид 569

Нуклеоальбумины 90

Нуклеопротеиды 90

О

Обводнение 129

Обезволаживание 255, 520

Обезжиривание 606

Обезоливание 286, 529, 541

Объемный выход 75, 187, 487, 490,
498

— коэффициент 231

Овод 42, 43

Овчина 63, 64, 147, 152, 386

Огузок 8

Однованный метод 366, 372, 376,
378, 380

Одубина 477, 519

Озокерит 414

Окисление масла 602

Окисленный парафин 413

Оксипролин 93, 125

Окраска неравномерная 539

Оксосоединения 325, 327, 336, 349

Олгруппа 324

Олеиновая кислота 401, 405

Оливковое масло 408

Олификация 324, 327, 336, 351

Олсоединения 325, 326, 333, 349

Ольха 421

Омыление жира 404

ОП-10 606, 613

Опоек 54, 55, 78, 79, 147, 274, 386

Ордоваль 499

Оригинал метод 376, 385

Основное вещество 11

Основной слой 9

Основность на волокне 184

— соков 328, 332, 337, 343, 352, 375,
382, 387, 528, 530, 542, 543

Основной коричневый 564

— яркозеленый 570

Основные красители 465, 557, 612

Оспицы 45

Оссеин 91

Отдушистость 154

Отмин 529, 540

П

Пальмитиновая кислота 401

Папаин 111, 298

Парафин 413, 615, 617

Паропроницаемость кожи 217

Паста кожевенная 414, 538, 615

Патока 619

Пектиновые вещества 432, 434

Пентагаллоил- β -глюкоза 426

Пентаметадигаллоил- β -глюкоза 426

Пентаоксифлавон 428

Пентозаны 432

Пентозы 432

Пепсин 83, 111, 113

Пептидная связь 95, 361, 505

Пептизация 103, 104, 105

Передина 8, 59, 61

Пигменты шкуры 126

Пирогалловая кислота 420, 425, 427,
430, 432, 434, 470

Пирогаллол 420, 421, 430, 432, 470

Пирокатехин 420, 421, 430, 432, 452

Пихта 463

Пластификатор 584, 595, 599

Пленка 579, 594

Плесень на коже 543

Повышение цвета 553

Подкожная клетчатка 9, 12, 16

Подошвенная комиссия 520

Покрывное крашение 532

Пола 8, 311, 540

Полиазокрасители 559

Полиамидные волокна 357

Поликонденсация 576

Полимеризация 324, 326, 574, 593,
601

Полукожник 55, 147, 253, 274, 386

Пористость 186

Порок кожи 155, 156

Потовая железа 18, 20

Потоустойчивость 146, 543

Прелина 48

Предел прочности кожи при растя-
жении 198

— — — — сжатии 205

Проба на кип 343, 371, 374, 381,
387

Прогоркание жира 402

Производящий слой 9

Проколлаген 11, 87

Пролежка 379, 385, 387, 395, 659

Пролин 88, 89, 93, 118, 125

Проницаемость голя 510, 528, 529

Протокатеховая кислота 420, 429,
430

Протоплазмолитическая 86

Протофибрилла 102

Простые белки 87

Промой диазоче-
— ятный 565
— коричневый
— светлокори-
— черный 36
— явные красн-
— яндыплавл-
— яндыоболочк-
— чок волокон
— янный вос-
— яжник 67

Разбавители
Разводка 607
Разделение м-
168, 224, 2
Размол колл-
Разрыхление
259
Распад колл-
Распылители
Растворители
Растительно
Расщепление
Реакция со-
Регулятор
Резинаты
Резорцин
Резотан 48
Релаксаци-
Репица 27
Ретикулин
126, 303
Рициноле-
Роговина
Роговой
Рододенд-
Рубец 46
Рубильни-
Рыбка 8

Садка
Сальная
Самолд
Самоок-
Сафран
Сахара
Сварив-
Свиное
Свины
386
Свищи
Седло
Серди
Серни

Прямой диазочерный С 565
 — зеленый 565
 — коричневый 2 ЖХ 565
 — светлокоричневый К 365
 — черный 3 656
 Прямые красители 558, 612
 Псевдовыплавляемость 112
 Псевдооболочки 11
 Пучок волокон 11, 163
 Пчелиный воск 412
 Пыжик 67

Р

Разбавители 598
 Разводка 607
 Разделение микроструктуры 106, 168, 224, 260
 Размол коллагена 116, 117
 Разрыхление коллагена 103, 113, 262, 259
 Распад коллагена 103, 113, 262, 259
 Распылитель 635
 Растворители 598
 Растительное дубление 226, 503
 Расщепление коллагена 103, 107
 Реакция сочетания 559
 Регулятор М-1 617
 Резинаты 416
 Резорцин 420, 430, 447
 Резотан 488, 493, 507, 508
 Релаксация 198
 Репица 27
 Ретикулин 11, 12, 13, 83, 87, 125, 126, 303
 Рицинолевая кислота 401
 Роговина 46
 Роговой слой 10
 Рододендрон 430
 Рубец 46
 Рубильный станок 478, 479
 Рыбка 8

С

Садка лица 154, 208, 287, 389, 540
 Сальная железа 19
 Самолдык 469
 Самоокисление жира 402
 Сафранин 567
 Сахара 293, 432
 Сваривание коллагена 113, 115
 Свиное сало сульфированное 410
 Свиные шкуры 65, 147, 304, 306, 386
 Свищи 42, 43
 Седловина 46
 Сердцевинный слой 18
 Серин 88, 118, 125

Серная обработка 225, 544, 545
 Сернистые красители 543, 568
 Сернистый черный 569
 Серость покрытия 635
 Сетчатый слой 13, 14, 659
 Сжатие кожи 203
 Сиккативы 602
 Синтан АК 489, 490, 493, 527
 — АН 448, 467, 468, 471, 489, 507, 512, 527
 — АФ 490, 492, 528
 — ЛФ 497
 — ММ 492
 — ПЛ 498, 528
 — СПС 499, 528
 — ФБ 490, 492
 — Ф2К 490
 — ФТ 490, 491
 Синтаны 484, 504, 507
 Склеропротенины 90
 Склизок 60
 Скупипия 464
 Слизистый слой 9, 10
 Сложные белки 83, 89
 Смесовые красители 564
 Смешение цветов 551, 552
 Соковая подошва 519
 Соковый ход 514, 515, 516, 518, 520, 525, 538, 540
 Солевые пятна 49, 50
 Сополимеризация 403, 575
 Сорбционная емкость 625
 — устойчивость 448, 449
 Сосна 421, 423, 462
 Сосочковый слой 13, 659
 Спермацет 412
 Спиллок 149, 648
 Сплетение 14, 15, 163
 Спиртовая подошва 519, 520
 Стабилизация эмульсий 616
 Стандартная точка 145
 Старение кожи 203
 — пленки 584
 — хромовых соков 325, 336, 339
 Стеариновая кислота 401
 Степень маскировки 383
 — олификации 330, 332, 376
 — основности 329, 331, 337, 343, 346
 — полимеризации 575
 Стойкость 209
 Строгание 538, 609
 Стяжка лица 154, 242, 382, 389, 528, 529, 530, 533, 537, 538, 540, 543, 659
 Сульфиноновый черный 569
 Сульфирование 408, 409, 489
 Сульфированная ворвань 410
 Сульфитирование 446, 447, 448, 483, 522, 540

Сульфитхромовые комплексы 326, 338
 Сульфитцеллюлозный щелок 493, 495
 — экстракт 422, 423, 424, 488, 496, 497, 499, 504, 508, 527, 529, 536, 540, 542, 543, 545, 546, 547, 619
 Сульфокислоты ароматического ряда 447, 448, 488, 489, 505, 507, 508, 511, 543
 Сульфоглигериновые кислоты — см. лигносульфоновые кислоты
 Сумах 421, 464, 465
 Сухое дубление 382, 533
 Сушка кожи 539, 620
 Сходы 8, 542
 Сыпучий способ дубления 514
 Сыпня 519

Т

Тавро 46
 Таннаты 433, 443, 511, 531, 542,
 Танниды 419, 420, 421, 422, 423, 425, 431, 496
 Танниды легковымываемые 503, 507
 — необратимо связанные 435, 503, 507, 512
 — связанные водовываемые 503, 505, 507, 508, 512, 513, 531, 540, 543
 Танниганы 499
 Танин китайский 426, 437
 — ревеня 426
 — турецкий 426, 437
 Таннины 425, 427
 Таран 469, 470
 Твердость кожи 206
 Температура сваривания 113, 118, 217, 507, 508, 512, 530, 540, 542, 546
 Термоустойчивая кожа 542, 618
 Техника безопасности 392, 525
 Тизера 472
 Тирозин 88, 89, 93, 118, 125
 Толокнянка 450
 Топография шкуры 8
 Точка ломкости 595
 Тошная кожа 154
 — шкура 47
 Треонин 93, 118
 Триарилметановые красители 570
 Трикрезилфосфат 599, 600
 Трипсин 83, 84, 111, 113, 298, 301
 Триптофан 86, 88, 98, 118, 125
 Тузлук 33, 36
 Тягучесть кожи 188, 543, 544
 Тяжка 627

У

Увлажнение кожи 624
 Углубление цвета 552
 Удлинение кожи 188, 529
 Укрывистость 579
 Урундай 472
 Усадка кожи 618, 621
 — пленки 583
 Усол 34, 75
 Устойчивость эмульсий 616
 Утюжка кожи 638

Ф

Фартушение 40
 Фермент 12, 28, 110, 113, 124, 258, 295, 297, 429
 Фенилаланин 88, 89, 93, 118, 125
 Фитостерин 412
 Флобафены 427, 429, 430, 434
 Флот 514, 515
 Фиброин 357
 Фильтрования метод 435
 Формальдегидное дубление 417, 543, 544, 545
 Формальдегидная реакция 422, 496
 Формальдегидное число 423, 424
 Формиаты хрома 338
 Формирующая способность 225, 487, 507
 Фосфоропротеиды 86, 87, 90
 Фосфорная кислота 74
 Фурфурол 432,
 Фурфуроловое число 423, 424

Х

Хаз 8, 59, 61, 145
 Хебулиновая кислота 421, 427
 Хиноидная теория цветности 553, 554
 Хиноиминовые красители 566
 Хлебная подошва 519
 Хлориды хрома 332
 Холестерин 412
 Холин 432
 Хомутина 46
 Хондриновый коллаген 91
 Хризоидин 564
 Хроматопротеиды 87, 90
 Хромирование 393, 528, 535, 538, 541
 Хромит 340
 Хромовая стружка 341
 Хромовое дубление 226, 366, 544
 Хромовые квасцы 335, 341, 348
 — кожи для верха обуви 374, 293
 — пятна 389
 — соки 341, 343
 Хромоген 553

Хромосалатин 553
 Хромофор 344,
 Хромпик 344,
 Хромсульфаты
 Хром кислот
 — черные
 Хрупкость ко
 Хряк 67

Цвет 449
 Черезин 414
 Цинхонинсул
 497
 Цистин 88,
 Цистин 88,

Чай 431
 Чан 234
 Челка 8, 5
 Чепрак 8
 — для тех
 — ремнев
 Чепракова
 Чернильн
 Чесотка 4
 Число аце
 — кислот
 — иодное
 — омылен
 — основн
 — помутн
 — эфирн
 Чистка л
 Чистота

Швицева
 Шеврет

Хромоксалатные комплексы 339
Хромофор 553
Хромпик 344, 347, 392, 542, 546
Хромсульфаты 326, 333, 335, 338, 543
Хром кислотный коричневый К — 563
— — черный И — 563
Хрупкость кожи 154
Хряк 67

Ц

Цвет 449
Церезин 414
Цинхонинсульфатная реакция 496, 497
Цистеин 88, 93, 126
Цистин 88, 89, 118, 125, 126

Ч

Чай 431
Чан 234
Челка 8, 540
Чепрак 8
— для технических целей 151, 539
— ремневый 151, 539, 615
Чепракование 285
Чернильные орешки 474
Чесотка 45
Число ацетильное 401
— кислотное 401
— иодное 401
— омыления 401
— основности 328, 330, 337, 380
— помутнения 331, 379, 387
— эфирное 401
Чистка лица 281
Чистота цвета 550

Ш

Швицевание 257, 519
Шеврет 147, 152, 545

Шевро 147, 376, 544
Шерстяной жир 412
Шестовина 48
Шиповатые клетки 10
Шиповатый слой 9
Шпальтколлаген 117
Шпигель 59, 60

Э

Эвкалипт 429, 464
Экстрагирование 432, 482
Экстрактивные вещества 74, 83
Экстракт жидкий 483
— порошкообразный 484
— твердый 483
— чешуйчатый 485
Эластин 12, 13, 83, 84, 87, 124, 125, 303
Эллаговая кислота 421, 427, 430, 434, 470
Эмульгатор 617
Эмульсии 615
Эпидермис 9, 10, 11, 12, 13
Эпикатехины 428
Этилакрилат 595
Этилацетатное число 423, 424
Эстолиды 404

Ю

Юфть 146, 147, 150, 274, 521, 538, 539
— термостойкая 532, 533, 539, 543

Я

Яичный желток 406
Як 58
Яловка 57, 78
Ярмо 46

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
Глава I. Строение шкуры	8
Литература	20
Глава II. Кожевенное сырье	21
1. Происхождение и условия жизни животного	—
2. Время убоя и род смерти животного	23
3. Способы убоя	—
4. Съемка шкуры	25
5. Обрядка	26
6. Консервирование	27
7. Хранение сырья	39
8. Пороки сырья	41
9. Дезинфекция кожевенного сырья	51
10. Стандарты на кожевенное сырье	—
11. Понятие о партии кожевенного сырья	52
12. Характеристика основных видов кожевенного сырья	53
13. Оценка качества кожевенного сырья	72
Литература	75
Глава III. Химический состав шкуры и свойства ее составных частей	77
1. Вода	—
2. Минеральные вещества	79
3. Жиры и жироподобные вещества	—
4. Белковые вещества	81
5. Пигменты шкуры	126
Литература	—
Глава IV. Обводнение шкуры и голья	129
1. Обводнение в чистой воде	—
2. Обводнение в кислой и щелочной среде	132
3. Обводнение в растворах солей	139
4. Обводнение в смесях натуральных солей, кислот и щелочей с нейтральными солями	140
Литература	143
Глава V. Кожа и ее свойства	144
1. Виды кожи	—
2. Сортность и качество кожи	153

	Стр.
3. Методы оценки качества кожи	
4. Микроструктура кожи	159
5. Химический состав кожи	162
6. Показатели физико-механического анализа	175
7. Основное содержание ГОСТ на кожу	185
Литература	220
	222

Глава VI. Характеристика кожевенного производства 224

1. Схема и сущность кожевенного производства	—
2. Техно-экономические показатели производства	226
3. Связь между потерями белков в производстве и величинами вы- хода и расхода сырья	227
4. Основные параметры процессов кожевенного производства	231
5. Технологическая характеристика аппаратуры, применяемой в ко- жевенном производстве	234
Литература	241

Глава VII. Подготовительные операции 242

1. Отмока	—
2. Обезволашивание	255
3. Золение	259
4. Чистка лица	281
5. Двоение	283
6. Чепракование	285
7. Обеззоливание	286
8. Киселование	294
9. Мягчение	297
10. Гольевой вес	305
11. Пикелование	307
Литература	313

Глава VIII. Минеральные дубящие вещества 315

1. Соединения хрома	316
2. Соединения алюминия	348
3. Соединения железа	350
4. Теории взаимодействия минеральных дубящих соединений с бел- ковыми веществами	353
Литература	363

Глава IX. Дубление минеральными веществами 366

1. Хромовое дубление	—
2. Практическое выполнение хромового дубления	378
3. Практическое выполнение дубления соединениями железа	392
4. Практическое выполнение алюминиевого дубления	393
5. Кремнекислородное дубление	395
6. Другие виды минерального дубления	397
Литература	398

	Стр.
Глава X. Жирующие вещества. Жировое дубление. Формальдегидное дубление	400
1. Жирующие вещества	—
2. Жировое дубление	415
3. Формальдегидное дубление	417
Литература	418
Глава XI. Сложные органические дубящие вещества	419
Растительные дубильные вещества и их экстракты	—
1. Таниды, их строение и классификация	—
2. Нетаниды	432
3. Нерастворимые	433
4. Количественный анализ дубильных материалов и экстрактов	435
5. Физико-химические свойства танидов и их растворов	436
6. Растительные дубильные материалы и технологическая характеристика экстрактов	449
7. Производство экстрактов	475
Искусственные дубители	484
Литература	500
Глава XII. Дубление растительными экстрактами	502
1. Теории взаимодействия сложных органических дубящих веществ с белками	—
2. Факторы, влияющие на процесс дубления растительными экстрактами и синтанами	509
3. Технические способы растительного дубления	514
4. Выделка кожи растительного дубления	519
5. Расход и баланс танидов	522
6. Аппараты, применяемые для дубления	524
Литература	525
Глава XIII. Комбинированное дубление	527
1. Комбинирование танидов с синтанами	—
2. Комбинирование с хромовым дублением	528
3. Пороки кожи при растительном и хромо-растительном методах дубления	539
4. Контроль процесса дубления	541
5. Прочие виды комбинированного дубления	542
Литература	547
Глава XIV. Красящие вещества	549
1. Цвет и цветность	—
2. Смешение цветов	551
3. Теории цветности	552
4. Классификация красителей	555
5. Красители, применяющиеся для крашения кожи	557
6. Теории крашения	571
Литература	573

Глава XV. Пленкообразующие вещества

- | | |
|---------------------------------------------------------|-----|
| 1. Реакции полимеризации и поликонденсации | 574 |
| 2. Классификация пленкообразователей | — |
| 3. Получение пленок на коже | 578 |
| 4. Теория образования пленок | — |
| 5. Усадка пленки | 579 |
| 6. Старение пленки | 583 |
| 7. Пластификация пленок | 584 |
| 8. Связь пленки с кожей | — |
| 9. Виды покрытий, применяемых в кожевенном производстве | 585 |
| | 589 |

Литература	604
------------	-----

Глава XVI. Отделочные операции

- | | |
|-----------------------------------------|-----|
| 1. Значение отделочных операций | — |
| 2. Обезжиривание | 606 |
| 3. Разводка | 607 |
| 4. Строгание | 609 |
| 5. Крашение | 611 |
| 6. Жирование | 614 |
| 7. Наполнение | 618 |
| 8. Сушка | 620 |
| 9. Увлажнение | 624 |
| 10. Тяжка | 627 |
| 11. Пушение (шлифование) | 631 |
| 12. Покрывное крашение (аппретирование) | 632 |
| 13. Лощение | 635 |
| 14. Утюжка и нарезка мерей | 638 |
| 15. Прокатка | 640 |

Литература	642
------------	-----

Глава XVII. Переработка низкосортного сырья и спилка. Переработка шерсти, щетины, отходов

- | | |
|---------------------------------------------|-----|
| 1. Переработка низкосортного сырья и спилка | — |
| 2. Переработка шерсти и щетины | 649 |
| 3. Переработка отходов | 651 |

Литература	655
------------	-----

Глава XVIII. Основные вопросы методик выделки кожи

- | | |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Содержание методики | 657 |
| 2. Связь между отдельными процессами производства | 660 |
| 3. Установившийся ход процесса | 662 |
| 4. Определение среднего состава выпускаемой предприятием кожи | 665 |

Заключение	668
------------	-----

Алфавитный указатель	668
----------------------	-----

Редакторы *Е. В. Разумовская* (введение и гл. I—IX) и *М. Н. Племянников* (гл. X—XVIII и заключение)
Техн. редактор *М. В. Смольякова*
Переплет художника *Е. Ф. Капустина*

Сдано в набор 22/VII 1952 г.
Подписано к печати 31/X 1952 г.
Л 164495. Бумага 60×92¹/₁₆.
Печ. л. 42,5. Уч.-изд. л. 44,7.
Тираж 5000 экз. Изд. № 1737.
Заказ 826.
Цена в переплете 17 р. 15 к.

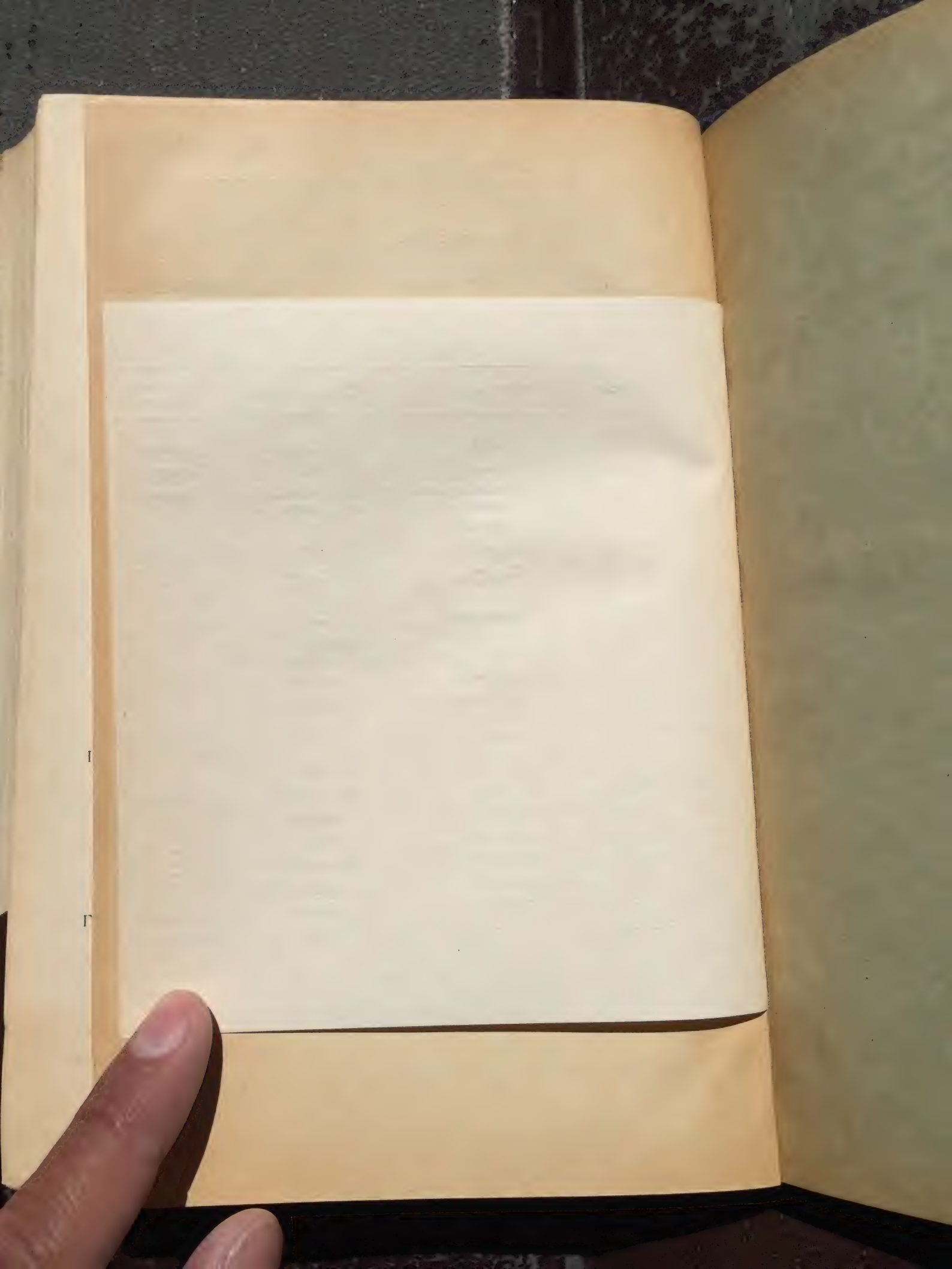
Типография Гизлегпрома,
Ленинград, Садовая ул., 55/57

Стр.	Стр.
121	7 св
157	3 св
218	11 св
220	2
263	2 св
318	2
319	4 св
338	21
338	22
412	15
426	1
427	14
441	9
454	13
569	10
572	9
647	7
649	2

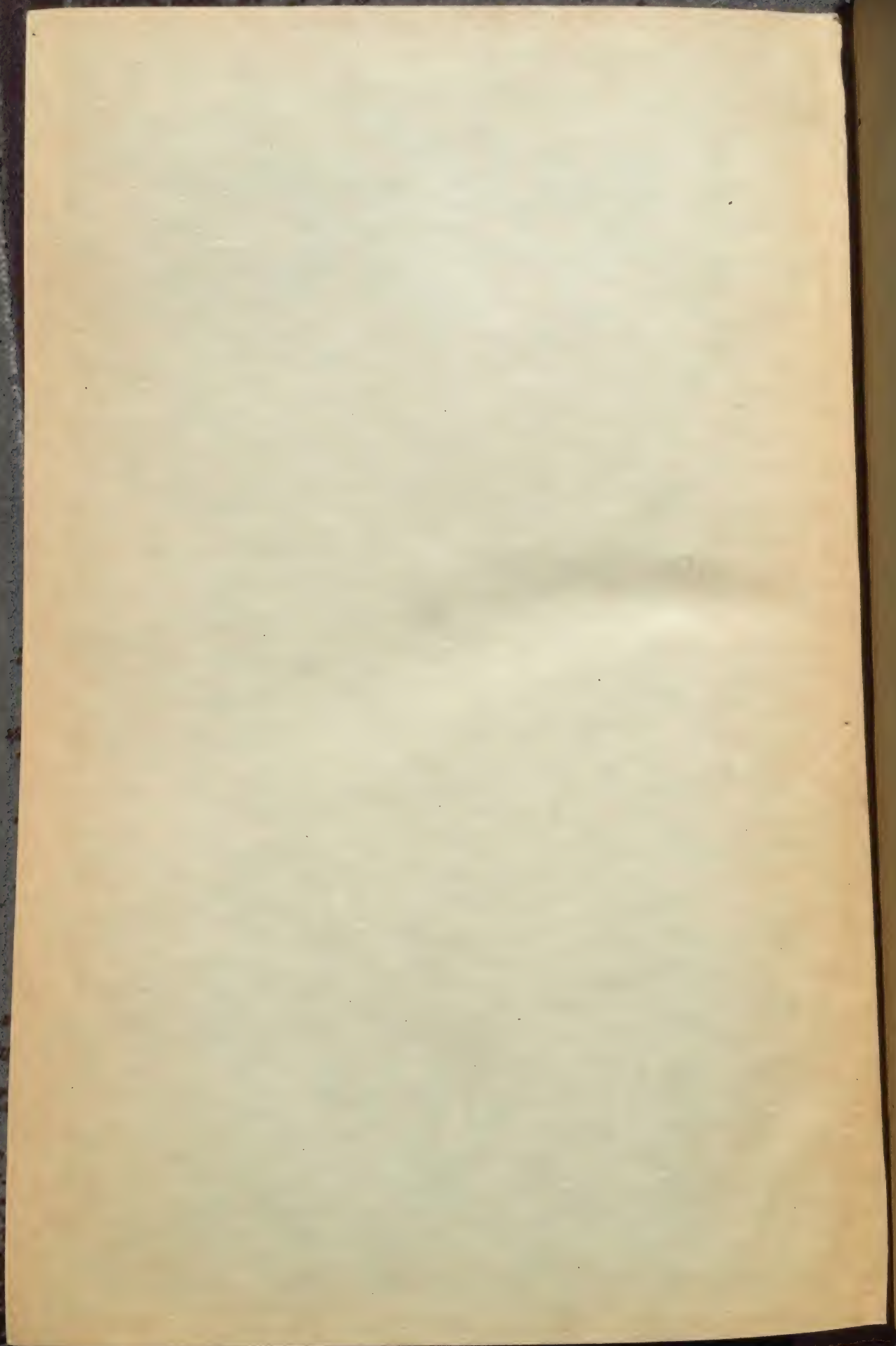
Зак. 826

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
121	7 сверху	RSН	R ₁ SH	Автора
157	3 снизу	ан	на	Типографии
218	11 сверху	поглощаемые дубиль- ными	поглощаемые с дубиль- ными	Редактора
220	2 "	0,8%;	0,8,	"
263	2 снизу	3,7	4,1	Автора
318	2 "	[Cr ₆] ^{...} x ₃	[Cr ₆] ^{...}	"
319	4 сверху	$\left[\begin{smallmatrix} x \\ Cr_5 \end{smallmatrix} \right]^{..} x_2$	$\left[\begin{smallmatrix} x \\ Cr_5 \end{smallmatrix} \right]^{..}$	"
338	21 "	$\left[\begin{smallmatrix} (HCOO)_6 \\ Cr_3(OH)_2 \end{smallmatrix} \right] x$,	$\left[\begin{smallmatrix} (HCOO)_6 \\ Cr_3(OH)_2 \end{smallmatrix} \right] X' = \text{авт.}$	"
338	22 "	где x	где X'	"
412	15 снизу	маслообразен	мазеобразен	"
426	1 "	$\begin{array}{c} \\ H-C- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ H-C- \\ \\ H \end{array}$	Типографии
427	14 сверху	глюкозной	глюкозидной	Автора
441	9 снизу	дубового	елового	"
454	13 "	летучие,	летучие	"
569	1) сверху	тиазоновое	тиазоловое	"
572	9 "	III — SO ₂ — H ₃ ⁺ NR,	III — SO ₂ ⁺ — H ₃ NR,	"
647	7 "	обточки	обтечки	Считки
649	2 снизу.	III—I	III-1	Корректора







17 р. 15 к.



ТЕХНОЛОГИЯ
КОЖИ











res ☐ Weapons ☐ Map ☐ Files ☐ Exit
Recovery

0 PTAS

livepix.gg/calquegamer07



leia o código com a
câmera do celular.

☐ Move selection



Ashley

My life has been
saved

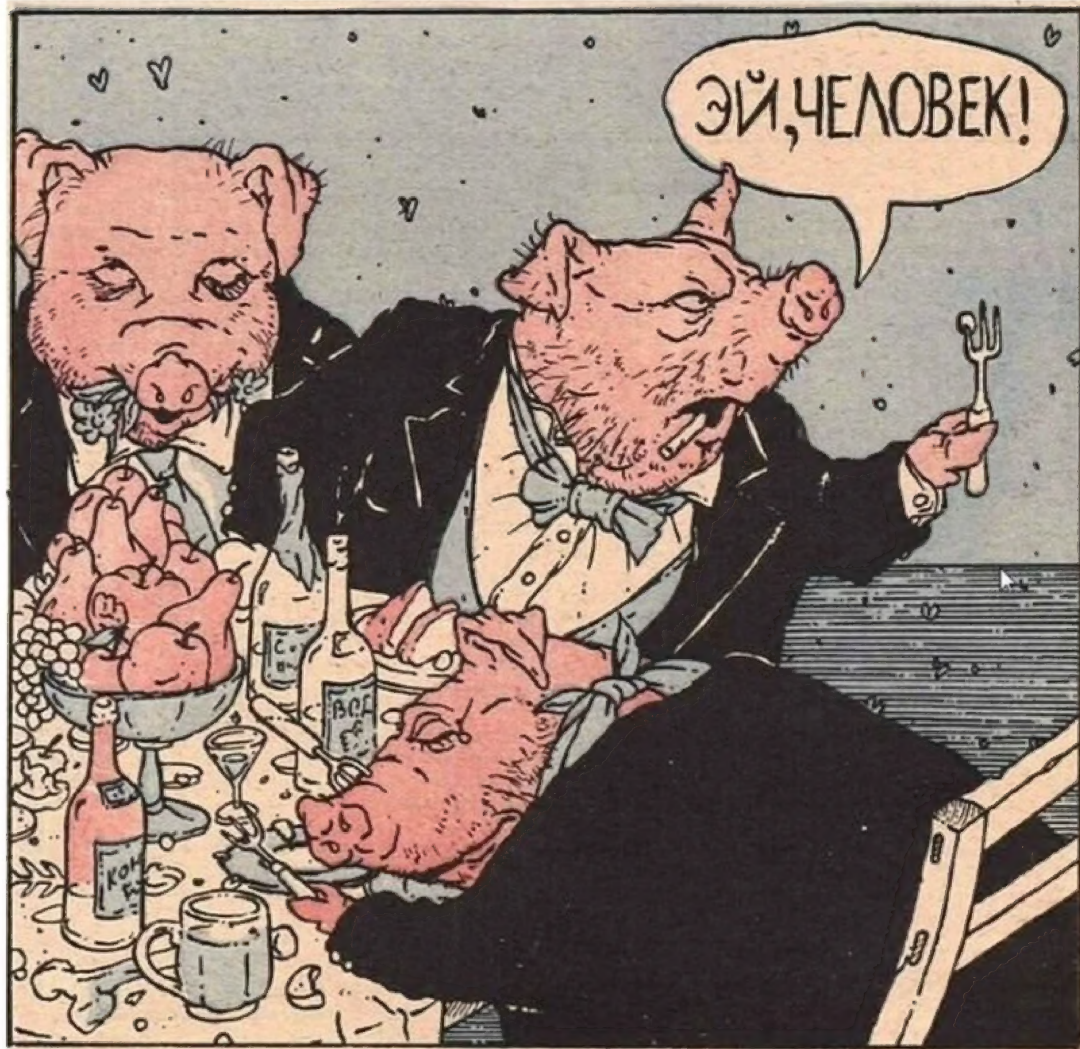


Рисунок А. ЕГОРОВА.

